GHEORGHE C. CONSTANTINESCU

IOAN ROŞCA MARIA NEGOIU

CHIMIE ANORGANICĂ

Volumul II



EDITURA TEHNICĂ
Bucureşti – 1986

Contribuţia autorilor la elaborarea volumului II:
Gheorghe Constantinescu: cap. 14, 15, 16, 19, 20, 21, 22;
Ioan Roşca: cap. 12, 13, 23, 24, 25, 26, 27, 28;
Maria Negoiu: cap. 10, 11, 17, 18.

Redactor: ing. **Filomenos Savin**
Tehnoredactor: **Elly Gorun**
Coperta: **Simona Dumitrescu**
Bun de tipar: 5.XII.1986. Coli de tipar: 24.

Tiparul executat sub com. nr. 325,
la Întreprinderea Poligrafică „Crişana" Oradea,
str. Leontin Sălăjan nr. 105
Republica Socialistă România



CUPRINS

HIDROGENUL

10.1. STARE NATURALĂ

Hidrogenul se găsește în păturile inferioare ale atmosferei, în apă, hidrocarburi și gaze naturale. Este un constituent al materiei vii. Hidrogenul furnizează mai mulți compuși decît oricare alt element. În cromosfera soarelui se găsește hidrogen atomic la fel ca și în stelele albe. Stelele reci conțin în atmosfera lor hidrogen molecular.

10.2. OBȚINERE

Hidrogenul se obține ușor prin acțiunea acizilor diluați asupra zincului sau fierului sau prin electroliza apei. Industrial se obține prin cracarea hidrocarburilor, prin reacția apei cu cărbune și prin alte procedee trecute în tabelul 10.1.

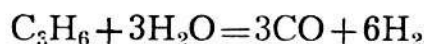
Tabelul 10.1

Obținerea hidrogenului

Reactanți	Condiții	Produși
$Na+H_2O$		$NaOH+H_2$
$Fe+H_2O$	570°C	$Fe_3O_4+H_2$
P_4+H_2O	400—600°C, cat.	$H_3PO_4+H_2$
$Zn+HCl$	$PtCl_4$ etc.	$ZnCl_2+H_2$
$Zn+NaOH$		$Na_2[Zn(OH)_4]+H_2$
$C+H_2O$	550°C, cat.	CO_2+H_2
H_2O	electroliză H_2SO_4 sau $NaOH$	H_2+O_2
CH_4+H_2O	conversie, cat.	CO_2+H_2

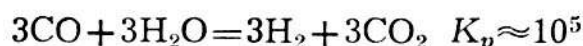
Hidrogenul se fabrică mai ales din amestecul de hidrocarburi care se înlătură la cracarea petrolului brut. Trecînd amestecul peste bauxită la 397°C, sulful se transformă în H_2S care se reține într-un scruber cu hidro-

xid. Vaporii împreună cu aburul trec peste un catalizator de nichel la 927°C. Are loc reacţia, de exemplu:



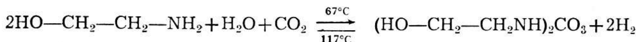
$$C_3H_6+3H_2O=3CO+6H_2$$

Se adaugă vapori de apă gazelor care ies din furnal spre a reduce temperatura la 397°C, cînd are loc reacţia:



$$3CO+3H_2O=3H_2+3CO_2 \quad K_p \approx 10^5$$

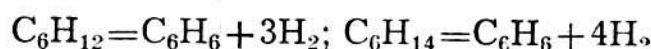
Trecînd gazele printr-un scruber cu etanolamină se reţine CO_2:



$$2HO—CH_2—CH_2—NH_2+H_2O+CO_2 \underset{117°C}{\overset{67°C}{\rightleftharpoons}} (HO—CH_2—CH_2NH)_2CO_3+2H_2$$

din care se recuperează CO_2 prin încălzire la 117°C. Sînt necesare cîteva etape pentru a îndepărta în întregime oxidul de carbon.

Cantităţi mari de hidrogen se obţin prin rafinarea hidrocarburilor pentru a mări cifra octanică a produşilor. În acest caz naftalenele şi parafinele trec în hidrocarburi aromatice:



$$C_6H_{12}=C_6H_6+3H_2; \; C_6H_{14}=C_6H_6+4H_2$$

10.3. PROPRIETĂŢI FIZICE

Este un gaz incolor fără miros, mai puţin dens decît orice gaz şi aproape insolubil în apă.

Se cunosc trei izotopi ai hidrogenului ^1_1H, ^2_1H, ^3_1H. Penultimul şi ultimul se mai numesc *deuteriu* şi *tritiu*. Ei sînt puţin abundenţi în hidrogenul natural ($1{,}6 \cdot 10^{-4}$ şi respectiv 10^{-18}). Deşi masa lor este de două şi de trei ori mai mare decît a hidrogenului, caz neobişnuit, proprietăţile chimice sînt esenţial aceleaşi, cu excepţia vitezei şi a constantelor de echilibru ale reacţiilor.

Hidrogenul natural sau mai exact dihidrogenul H_2 constă din trei volume *orto*-hidrogen cu spini nucleari paraleli (cu trei stări cuantice posibile) şi un volum *para*-hidrogen cu spini nucleari antiparaleli (cu o stare cuantică posibilă). Întrucît starea energetică cea mai scăzută este cea a *para*-hidrogenului, la temperaturi foarte joase proporţia de *para*-hidrogen tinde către 100%. Deoarece tranziţia între diferite stări ale spinului nuclear este lentă, proporţia între cele două forme 3 : 1 persistă, la răcire echilibrul este metastabil. Echilibrul real la orice temperatură se atinge uşor în prezenţa catalizatorilor (cărbune activ la temperatură joasă, metal de tranziţie la temperatură obişnuită, hidrogen atomic, substanţe paramagnetice ca O_2 şi NO).

Conversia hidrogenului este exotermă în sensul $o \rightarrow p$ şi aceasta implică disocierea moleculei şi recombinarea atomilor cu recuplarea spinilor nucleari paralel sau antiparalel, conform proporţiilor la echilibru. Disocierea se obţine prin ciocniri sau chemisorbţie. Conversia este lentă, astfel încît energia degajată provoacă evaporarea unei cantităţi mari din lichidul

originar. Deci, pentru a păstra hidrogenul lichid, el trebuie constant răcit. Făcînd lichefierea hidrogenului în prezența unui catalizator (oxohidroxid de fer (III)) el se transformă în 99% *p*-hidrogen. Acest fapt permite conservarea lichidului fără a-l răci continuu și împiedică pierderea sa la fierbere. Și în cazul deuteriului există cele două forme *orto* și *para*. Forma *orto* este stabilă la temperaturi joase, la temperaturi ridicate este stabil un amestec cu 33,3% formă *para*.

Formele *orto* ale hidrogenului și deuteriului au un mic moment magnetic al spinilor nucleari care sînt de același sens. Cu toate acestea hidrogenul este diamagnetic fiindcă el nu are electroni neîmperecheați și momentul magnetic al nucleului este cu mult mai mic decît al unui electron. Și alte molecule au forme *orto* și *para* (F_2, Cl_2, N_2), dar numai în cazul în care momentul de inerție este mic separarea stărilor energetice de rotație se poate obține și numai la temperatură joasă. La temperaturi mai înalte există amestecuri și spinii nucleari se pot neglija.

La temperaturi ridicate, în arc, sau prin iradiere cu lumină ultravioletă se obține hidrogen atomic, cu timp de înjumătățire circa 0,3 s. Prin recombinare, acesta produce temperaturi capabile să sudeze metalele. Hidrogenul atomic este mult mai reactiv. Este un reducător puternic.

10.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

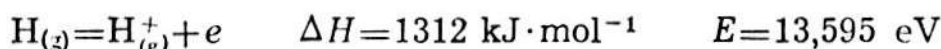
Hidrogenul se poate disocia în atomi. Reacția este puternic endotermă, ceea ce explică slaba sa reactivitate la temperaturi joase:



$$H_2 = 2H \qquad \Delta H° = 436\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Reacțiile la temperaturi joase cu metale de tranziție produc disocierea heterolitică a hidrogenului cu formarea H^- care se leagă de metal și H^+. Energia implicată în acest proces este probabil circa 125,5 kJ·mol^{-1}.

Atomul de hidrogen poate fi ionizat, obținîndu-se un proton:



$$H_{(g)} = H^+_{(g)} + e \qquad \Delta H = 1312\ kJ \cdot mol^{-1} \qquad E = 13,595\ eV$$

Protonul are un volum mic ($r = 1,5 \cdot 10^{-13}$ cm) și nu există decît în gaze sau asociat cu alte molecule ca de exemplu H_3O^+. Ionul hidroniu H_3O^+ există în rețelele unor acizi, cum s-a demonstrat prin studii RMN, infraroșu și *Raman*. Hidrații $HX \cdot H_2O$ (X=F, Cl, Br, I, ClO_4^- NO_3^- conțin ionul hidroniu în rețea.

Energia mare de ionizare a hidrogenului sugerează că legăturile cu el trebuie să fie covalente, poate cu excepția HF. În acest caz suma energiei de ionizare 13,6 eV a H, afinitatea electronică a fluorului —3,5 eV și a energiei electrostatice a H^+F^- la distanța de echilibru —15,6 eV este —5,5 eV care nu este prea departe de valoarea experimentală —5,9 eV. Ionul de hidrogen H^+ se poate forma numai în mediul în care el se poate solvata. În apă energia de solvatare este:



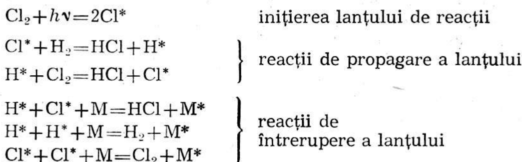
$$H^+_{(g)} + xH_2O = H^+_{(aq)} \Delta H = -1\,122\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Atomul de hidrogen poate cîștiga un electron, atingînd structura heliului și formînd un ion hidrură H^- care există ca atare în hidrurile ionice.

Hidrogenul își mai poate completa octetul prin punere în comun a electronului său cu electronul altui atom, cu formarea unei legături homeopolare.

În afară de aspectele expuse hidrogenul formează compuși, adesea nestoechiometrici, numiți *hidruri*, poate forma punți de hidrogen în compușii cu electroni deficienți și legături de hidrogen.

Spre deosebire de fluor care explodează spontan cu hidrogenul, elementele puternic electronegative reacționează cu hidrogenul numai la încălzire sau iradiere. Combinarea cu clorul declanșată de lumină sau căldură este o reacție înlănțuită:

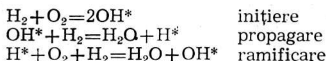


$Cl_2 + h\nu = 2Cl^*$ — inițierea lanțului de reacții

$Cl^* + H_2 = HCl + H^*$
$H^* + Cl_2 = HCl + Cl^*$ — reacții de propagare a lanțului

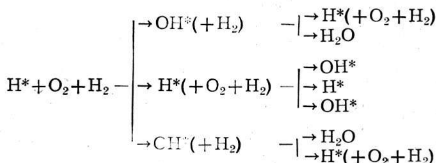
$H^* + Cl^* + M = HCl + M^*$
$H^* + H^* + M = H_2 + M^*$
$Cl^* + Cl^* + M = Cl_2 + M^*$ — reacții de întrerupere a lanțului

Reacțiile cu bromul și oxigenul sînt mai complexe. Ultima este o reacție în lanț ramificat (N. Semenov).



$H_2 + O_2 = 2OH^*$ — inițiere
$OH^* + H_2 = H_2O + H^*$ — propagare
$H^* + O_2 + H_2 = H_2O + OH^*$ — ramificare

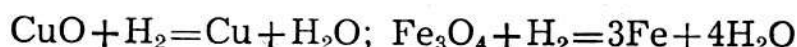
Ramificarea poate avea loc după schema:



Combinarea cu azotul și hidrogenarea hidrocarburilor gazoase are loc numai pe suprafața catalizatorilor. Reactivitatea slabă a hidrogenului în absența catalizatorilor decurge din tăria legăturii H—H care explică și stabilitatea termică mică a multor hidruri (PH_3, $\Delta G = 18\ kJ \cdot mol^{-1}$; H_2Se, $\Delta G = 70\ kJ \cdot mol^{-1}$).

Hidrogenul se combină exoterm cu metalele din grupele (I, II, III, IV, V) A, lantanidele și actinidele.

Este un agent reducător pentru oxizii metalelor la temperaturi moderate.



$$CuO + H_2 = Cu + H_2O;\quad Fe_3O_4 + H_2 = 3Fe + 4H_2O$$

Reacționează cu CO în anumite condiții, producînd compuși dintre care cel mai important este metanolul:



$$CO+2H_2=CH_3OH \qquad \Delta H=-125\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Principalele reacții ale hidrogenului se redau în figura 10.1.

Reacționează cu carbonul, cu formare de acetilenă numai la temperatura arcului voltaic.

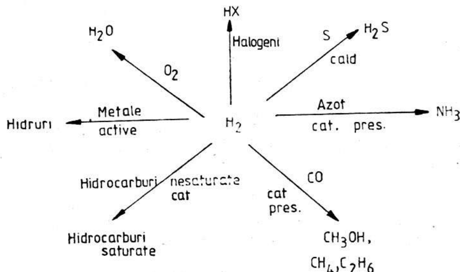
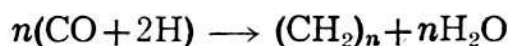


Fig. 10.1. Principalele reacții chimice ale hidrogenului.

10.5. UTILIZĂRI

Importante cantități de hidrogen sînt folosite în sinteza amoniacului, a hidracizilor, la hidrogenarea catalitică a grăsimilor și a altor combinații organice. În sinteza organică hidrogenul ocupă un loc deosebit, exemplu sinteza *Fischer* a hidrocarburilor:

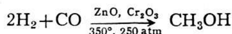


$$n(CO+2H) \longrightarrow (CH_2)_n+nH_2O$$



$$n(2CO+H_2) \longrightarrow (CH_2)_n+nCO_2$$

Sinteza metanolului folosește, de asemenea, hidrogen:

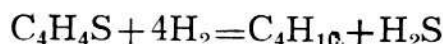


$$2H_2+CO \xrightarrow[350°,\ 250\ atm]{ZnO,\ Cr_2O_3} CH_3OH$$

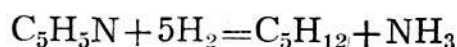
Hidrogenul are importante aplicații în domeniul energetic, fiind un component de bază al unor combustibili gazoși.

Principalele procese catalitice în care se folosește hidrogenul sînt procesul *Haber* pentru sinteza NH_3, hidrogenarea CO cu obținerea metanolului, hidrogenarea uleiurilor vegetale nesaturate la grăsimi saturate (margarina) și procesul *oxo*, adică hidroformilarea alchenelor la aldehide și alcooli cu amestec de hidrogen și CO în prezența unui catalizator de cobalt ($Co_2(CO)_8$ — (v. cap. 8).

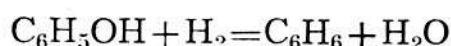
Se mai utilizează la îndepărtarea sulfului, azotului și oxigenului din substanțele organice în prezența unor catalizatori:



$$C_4H_4S + 4H_2 = C_4H_{10} + H_2S$$



$$C_5H_5N + 5H_2 = C_5H_{12} + NH_3$$

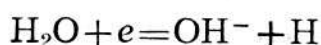


$$C_6H_5OH + H_2 = C_6H_6 + H_2O$$

10.6. DEUTERIUL

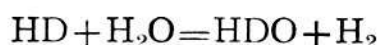
Deuteriul a fost observat în spectrul *Balmer*, în 1931. Intensitatea liniilor arată că raportul ${}^1_1H/{}^2_1H = 5500/1$.

Se poate obține prin electroliza prelungită a apei în mediu de 0,5 M NaOH cu electrod de nichel. Ținînd seama că H_2O se reduce mai ușor decît D_2O:



$$H_2O + e = OH^- + H$$

că energia de activare a combinării hidrogenului atomic la molecule este mai mică decît pentru deuteriu și că reacția de schimb

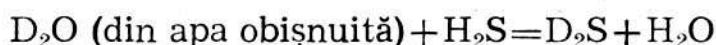


$$HD + H_2O = HDO + H_2$$

este rapidă, deuteriul se concentrează în reziduu sub formă de apă grea. Supratensiunea este probabil fără importanță, deoarece materialul din electrozi nu influențează factorul de separare.

Prin electroliză se obține apa grea necesară încetinirii neutronilor rapizi în reactoarele cu apă grea.

Metoda *Spevack* folosește reacția de schimb:



$$D_2O \text{ (din apa obișnuită)} + H_2S = D_2S + H_2O$$

care la 100°C se deplasează spre dreapta și apoi la 0°C, introducînd amestecul în apă obișnuită, echilibrul se deplasează spre stînga. După mai multe cicluri se obține o soluție de aproximativ 2% D_2O care se concentrează prin distilare la 90% și prin electroliză la 99,8%.

Proprietățile fizice ale unor specii de molecule se observă în tabelul 10.2. Există deosebiri mici între proprietățile fizice ale apei și ale apei grele. Astfel constanta dielectrică a apei grele este mai mică decît a apei, ceea ce o face un solvent mai puțin ionizant decît apa. Punctele de fierbere ale apei grele, de topire, căldura latentă de topire sînt mai mari decît ale apei. Aceeași observație se poate face pentru deuteriu în raport cu hidrogenul.

Deuteriul gazos se obține prin electroliza D_2O care conține puțin P_2O_5. Deuteriul este mai puțin reactiv decît hidrogenul. Sinteza unor compuși cu deuteriu se poate observa în tabelul 10.3.

Deuteriul participă la reacții de schimb. Acestea sînt importante pentru analiza mecanismelor catalizei sau pentru prepararea unor compuși.

Tabelul 10.2

Proprietăți fizice ale H_2, D_2, H_2O, D_2O

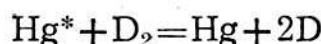
Proprietăți	H_2O	D_2O	H_2	D_2
Punct de fierbere, °C	100	101,4	—252,7	—249,5
Punct de topire, °C	0	3,8	—259,2	—254,5
Densitatea la 20°C	0,99820	1,1059	—	—
Temperatura critică, °C	374,2	371,5	—239,9	—
Constanta dielectrică, 25°C	81	78	—	—
Căldura latentă de topire, °C	1 436	1 510	28	52
Energia de disociere, $kJ \cdot mol^{-1}$	—	—	436	438

Tabelul 10.3

Prepararea unor compuși ai D_2

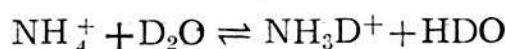
Reactanți	Produși	Condiții
$LiH+D_2O$	$LiOD+HD$	
$CO+D_2$	CD_4+D_2O	27°C, cat.
$D_2O+AlCl_3$	Al_2O_3+DCl	
D_3PO_4+KCN	K_3PO_4+DCN	
$Al_2S_3+D_2O$	$Al_2O_3+D_2S$	distilare
$D_2O+N_2Mg_3$	$MgO+ND_3$	
Cl_2O+D_2O	$DClO$	
SO_3+D_2O	D_2SO_4	

Deuteriul atomic se obține prin disociere cu atomi de mercur în starea 6^3P_1 care se dezactivează în acest proces:

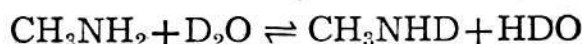


$$Hg^*+D_2=Hg+2D$$

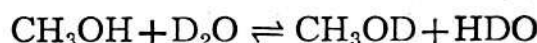
Excitarea mercurului se obține prin iradierea vaporilor cu radiația de rezonanță 2 537 Å. Atît deuteriul molecular cît și cel atomic participă la reacții de schimb. Deuteriul din apa grea poate participa la reacții de schimb de tipul:



$$NH_4^+ + D_2O \rightleftharpoons NH_3D^+ + HDO$$

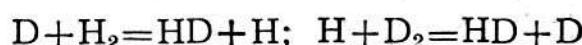


$$CH_3NH_2+D_2O \rightleftharpoons CH_3NHD+HDO$$



$$CH_3OH+D_2O \rightleftharpoons CH_3OD+HDO$$

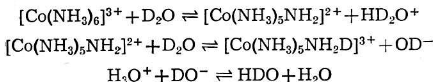
Unele dintre reacțiile de schimb sînt procese complexe. Astfel schimbul deuteriului cu hidrogenul este o reacție în lanț:



$$D+H_2=HD+H; \quad H+D_2=HD+D$$

Deuteriul schimbă hidrogenul din apă, amoniac, metan și alte substanțe pe suprafața unor metale ca platina și nichelul, care sînt catalizatori buni de dehidrogenare. Schimbul între deuteriul adsorbit pe nichel fin divizat și hidrogen este aproape sigur un proces de adsorbție-desorbție.

S-a sugerat că mecanismul de schimb între hexaamina de cobalt (III) și apa grea este:



$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + D_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5NH_2]^{2+} + HD_2O^+$$

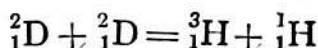
$$[Co(NH_3)_5NH_2]^{2+} + D_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5NH_2D]^{3+} + OD^-$$

$$H_3O^+ + DO^- \rightleftharpoons HDO + H_2O$$

Viteza de reacție a unor reacții de schimb se măsoară, pentru compușii organici, izolînd unii din produși în stare pură, arzîndu-i pentru a forma H_2O și HDO și determinînd deuteriul prezent cu spectrometrul de masă sau densimetric.

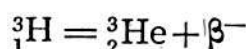
10.7. TRITIUL

Cel mai greu izotop al hidrogenului a fost preparat (1934) bombardînd compușii deuteriului cu deutoni:



$$^2_1D + ^2_1D = ^3_1H + ^1_1H$$

Se formează și în alte reacții: $^2_1H(^9_4Be, 2\alpha)^3_1H$, $^6_3Li(^1_0n, \alpha)^3_1H$.
Ultima din aceste reacții are loc în reactoare atomice. Tritiul este adsorbit de uraniul metalic și apoi se degajă la încălzire. El este β^- activ:



$$^3_1H = ^3_2He + \beta^-$$

cu timpul de înjumătățire de 12,5 ani. Este un trasor util deoarece cantitatea sa într-un compus poate fi dedusă din activitatea β^-.

Tritiul a fost folosit pentru studiul mecanismelor de reacție, mecanismul unor reacții catalitice, reversibilitatea unor reacții și în studii biologice folosind reactivi marcați cu tritiu.

10.8. HIDRURI

Compușii în care hidrogenul se combină cu un alt element se numesc *hidruri*. Există cinci tipuri principale:

1) *Hidruri ionice*. Acestea sînt combinații de tipul sărurilor care conțin în rețea ionul hidrură și ioni metalici. Ex. LiH, CsH, BaH_2, E_uH_2.

2) *Hidruri metalice*. Au aspectul metalelor. Sînt de obicei interstițiale nestoechiometrice cu formule care depind de metodele de preparare. Sînt mai fragile decît metalele respective, sînt conductori sau semiconductori și legătura lor chimică este parțial ionică și parțial metalică.

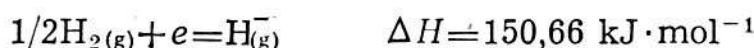
3) *Hidruri cu legături multicentrice.* Legătura este predominant covalentă. Electronii de valență sînt insuficienți pentru a se lega toți atomii prin legături bielectronice bicentrice. Ex. Be_nH_{2n}, Al_nH_{3n}, B_2H_6 etc.

4) *Hidruri moleculare covalente.* Sînt compuși gazoși sau lichide volatile. Elementele grupei IV A—VII A formează astfel de hidruri. Ex. Si_2H_6, SnH_4, SbH_3, H_2Te etc.

5) *Hidruri complexe.* Combinațiile respective pot fi privite, cel puțin formal, conținînd ionul H^- coordinat la ionii metalici. Ex. $Na(BH_4)$, $Li(AlH_4)$, $Li(GaH_4)$.

Clasificarea de mai sus nu este rigidă. Astfel, de pildă, se poate argumenta încadrarea MgH_2 în clasa hidrurilor ionice, metalice sau a celor cu legături multicentrice. Unele hidruri ale lantanidelor sînt metalice cînd au compoziția LnH_2 dar devin predominant ionice cînd au compoziția LnH_3.

Hidruri ionice. Hidrogenul are o afinitate electronică mică, deci tendință mică de a forma un ion negativ:



$$1/2H_{2(g)}+e=H^-_{(g)} \qquad \Delta H=150,66\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Datorită caracterului endoterm al ionului H^-, numai cele mai electropozitive elemente formează hidruri ionice.

Hidrurile ionice se prepară prin încălzirea metalelor în hidrogen.

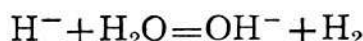
Hidrura de sodiu se obține trecînd hidrogen sub presiune prin sodiu lichid, la 277°C, în petrol care conține stearat de magneziu drept catalizator.

Sînt compuși stoechiometrici. Pot fi electrolizate în topitură și dezvoltă hidrogen la anod, ceea ce reflectă o ionizare de tipul:



$$MH=M^++H^-$$

Hidrurile metalelor alcaline cristalizează în rețeaua clorurii de sodiu. Ionul hidrură are o rază mai mare decît a ionului F^- din rețeaua NaF. Raza ionului H^- (150 pm în CsH) este surprinzător de mare (73 pm pentru atomul He, 195 pm pentru Br^-, 50 pm pentru H, 30 pm raza covalentă a H). Ele au o densitate mai mare decît metalele respective (ex. pentru CsH, $\rho=3,42\ g\cdot cm^{-3}$ în timp ce cesiul are $\rho=1,9\ g\cdot cm^{-3}$). Unele (CsH și RbH) se aprind spontan în aer. Sînt oxidate de aer și reacționează cu apa:



$$H^-+H_2O=OH^-+H_2$$

Reacția arată că ionul H^- este o bază *Brönsted* foarte puternică. Hidrura de litiu și de sodiu servesc la prepararea alumino-hidrurii de litiu și, respectiv, a boro-hidrurii de sodiu, excelenți agenți reducători. Potențialul standard al cuplului H_2/H^- s-a estimat a fi —2,25 V, ceea ce face ca H^- să fie unul dintre cei mai puternici agenți reducători.

Hidrurile ionice sînt toate exoterme (LiH, $\Delta H°=—90\ kJ\cdot mol^{-1}$; CsH, $\Delta H°=—55\ kJ\cdot mol^{-1}$; SrH_2, $\Delta H°=—177\ kJ\cdot mol^{-1}$; CaH_2, $\Delta H°=—183\ kJ\cdot mol^{-1}$). Hidrura de calciu reacționează lent cu apa și nu se combină cu LiH spre a forma un compus $LiMH_3$ cu structură antiperowskit asemănător SrH_2, BaH_2 și EuH_2. Hidrura YH_2 se aseamănă cu CuH_2, cu cea de calciu și trebuie considerată la limita hidrurilor ionice.

Hidruri complexe. Cele mai importante hidruri complexe sînt formate de elementele bor, aluminiu și galiu. Se consideră că toate conțin ionul XH_4^- tetraedric. Descoperirea acestei clase de compuși (H. I. Schlesinger și H. C. Brown) a contribuit la dezvoltarea chimiei anorganice.

În acest caz grupa XH_3 se comportă ca un acceptor de electroni și ionul H^- ca un donor. Conform teoriei acid-bază *Lewis*, acizii XH_3 formează anioni cu stabilitate termică și chimică ce variază în sensul B>Al>Ga. În acest sens borohidrura de litiu hidrolizează cu apa, pe cînd celelalte două hidrolizează exploziv. Aluminohidrura de litiu și $Na(K)BH_4$ sînt agenți reducători puternici solubili în anumiți eteri.

Hidrurile complexe pot fi folosite într-o serie de sinteze anorganice. Astfel $LiAlH_4$ reacționează cu dipiridilul spre a forma $Aldipy_3$.

Se cunosc multe hidruri complexe ale metalelor de tranziție (ReH_9^{2-}, $Mn(CO)_5H$, $Re(C_5H_5)_2H$, $Ir(PR_3)_2Cl_{3-x}H_x$, $x \leqslant 3$ etc.). Se obțin de obicei prin acțiunea BH_4^- asupra unui halogeno-complex și prin alte metode.

Ionul H^- este un ligand. Totuși rolul său în complex trebuie privit cu precauție. Acest ligand ar trebui să poată fi schimbat cu Cl^-, Br^-, I^-, SCN^- etc. dar nu totdeauna se cunosc complecșii respectivi. Acest ligand se găsește alături de liganzii acizi de tip π.

Hidruri metalice. O serie de metale (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr și Pd) se combină cu hidrogenul formînd compuși nestoechiometrici. Elementele din grupa IVA (Ti, Zr, Hf) formează dihidruri, cele din grupa VA (V, Nb, Ta) monohidruri puțin deficiente în hidrogen. Au mai fost bine caracterizate CrH cu structură anti-NiAs și $PdH_{0,6}$ cu structură NaCl și multe locuri vacante.

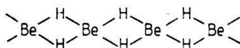
Dintre lantanide europiul și yterbiul formează dihidruri ionice, pe cînd celelalte lantanide formează di- și trihidruri. Trihidrurile se obțin la temperaturi și presiuni mai înalte. Pe măsura trecerii de la dihidruri la trihidruri se pierde paramagnetismul și conductanța. Trihidrurile sînt ionice, banda de conducție este golită de electroni.

Dintre actinide numai uraniul formează UH_3 cu două forme cristaline, ThH_2 este similară HfH_2, iar PuH_2 are structura CaF_2. Peste $PuH_{2,75}$ hidrogenul ocupă goluri octaedrice însă sub 2,75 apare o fază hexagonală. Se cunosc în cîteva cazuri hidruri moleculare și polimere.

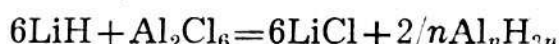
Se admite că hidrogenul din hidrurile metalelor de tranziție poate ceda electroni în banda de conducție a metalului, devenind H^+ (asemănător unui aliaj), sau poate cîștiga electroni din banda de conducție care devine parțial goală, ceea ce poate conferi hidrurii caracter metalic. Pentru a doua teorie sînt cîteva argumente. Expansiunea rețelei metalice a hidrurilor grupei IIA este în acord cu faptul că în rețea nu intră ioni cu raza mai mică decît r_{H^-}. Estimarea energiilor de rețea pe această bază este în acord cu stabilitatea termică. Se poate prevedea inexistența hidrurilor metalice ale grupei VIIA care n-au fost preparate. Susceptibilitatea paramagnetică scade pe măsura creșterii conținutului de hidrogen, odată cu formarea ionilor H^-. Conductanța scade în același sens. Dacă hidrurile ar fi aliaje, paramagnetismul și conductanța ar trebui să crească

cu conţinutul de hidrogen. Hidrurile TiH_x şi ZrH_x sînt agenţi reducători şi au importanţă industrială.

Hidruri cu legături multicentrice. Hidrura de beriliu Be_nH_{2n} se poate prepara prin reacţia dintre $LiAlH_4$ şi $(CH_3)_2Be$ în eter. Este un compus solid alb. Reacţionează lent cu apa dar degajă hidrogen cu acizii. Spectrul infraroşu este în acord cu o structură cu punţi de hidrogen:



Hidrura de aluminiu Al_nH_{3n} se obţine prin acţiunea LiH asupra unui exces de Al_2Cl_6 în eter:



$$6LiH+Al_2Cl_6=6LiCl+2/nAl_nH_{3n}$$

Dacă LiH este în exces, se formează $LiAlH_4$, un agent reducător foarte bun. Se consideră că hidrura de aluminiu are o structură cu punţi de hidrogen. Reacţiile principale ale $LiAlH_4$ se observă în figura 10.2.

Stock (1914—1920) a preparat primele şase hidruri ale borului prin acţiunea acidului clorhidric diluat asupra borurii de magneziu (B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10} şi $B_{10}H_{19}$) în absenţa oxigenului. Boranii cunoscuţi se încadrează în formulele B_nH_{n+4} şi B_nH_{n+6} (v. cap. 14).

Hidruri moleculare covalente. Elementele din grupa IVA, VA, VIA şi VIIA formează hidruri moleculare covalente. Cînd ele se formează cu

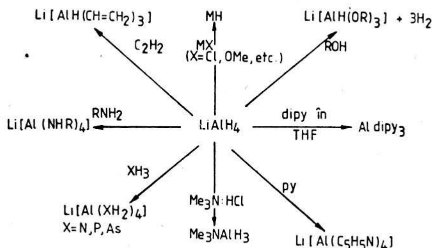


Fig. 10.2. Principalele reacţii chimice ale $LiAlH_4$.

un element mai electronegativ decît hidrogenul nu se numesc hidruri (de exemplu HCl). Deşi carbonul formează şi se cunosc un număr mare de hidruri, numărul enorm de izomeri structurali posibili este departe de a fi fost obţinut. Hidrurile siliciului şi germaniului sînt termic mai puţin stabile decît cele ale carbonului. Staniul formează SnH_4 dar există dubii

asupra existenţei PbH_4. Hidrurile siliciului se deosebesc de cele ale carbonului. Reactivitatea lor mai mare trebuie pusă pe seama uşurinţei cu care siliciul poate trece de la numărul de coordinaţie patru la şase, volumului mare al atomului de siliciu vulnerabil la atac şi polarităţii apreciabile a legăturii Si—H. Trebuie ţinut seama şi de faptul că siliciul posedă orbitali *d* vacanţi capabili să formeze legături π, spre deosebire de carbon.

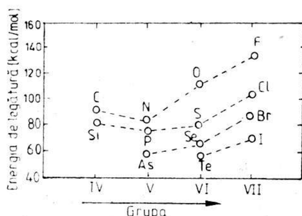


Fig. 10.3. Variaţia energiei de legătură cu electronegativitatea.

Energia legăturilor H—X şi stabilitatea termică a hidrurilor covalente se pare că depinde de electronegativităţi şi de volumul elementului X (fig. 10.3). Se observă o descreştere a tăriei legăturii cu creşterea lui *Z* în grupă şi apoi o creştere în fiecare perioadă. În general, pentru două elemente cu electronegativitate aproximativ egală, elementul cel mai greu formează hidrura cea mai puţin stabilă. În acest sens metanul este mai stabil ca hidrogenul sulfurat şi fosfina mai stabilă decît hidrogenul telurat.

Structura hidrurilor dintr-o perioadă poate fi explicată prin modelul repulsiei perechilor de electroni (fig. 10.4). Astfel, unghiul în molecula trigonală NH_3 este mai mic decît pentru metan, care corespunde unui tetraedru regulat, din cauza repulsiei între perechile de electroni şi a faptului că perechea neparticipantă respinge mai puternic perechile participante, ceea ce are ca efect micşorarea unghiurilor H—N—H. Întrucît în apă există două perechi neparticipante, efectul este mai puternic şi unghiul H—O—H scade şi mai mult.

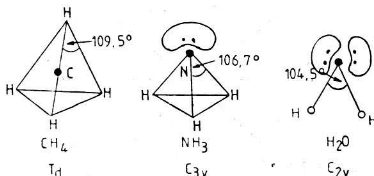
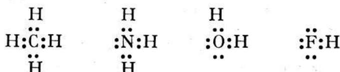


Fig. 10.4. Structura CH_4, NH_3, H_2O.

Hidrurile de carbon saturate nu au un caracter acid, adică nu au tendinţa de a ceda protoni. Tendinţa de a ceda protoni creşte într-o perioadă a sistemului periodic de la grupa IVA la VIIA.

Astfel în şirul:



acidul fluorhidric cedează ușor un proton apei și formează ușor ioni F^- și H_3O^+. Apa cedează mai greu protoni altor molecule, formînd ioni OH^- și H_3O^+. Acest lucru este arătat și de constanta de echilibru foarte mică. Amoniacul și metanul nu cedează protoni. Amoniacul acceptă protoni spre a se forma ionul amoniu. Proprietățile acide și bazice ale unor combinații

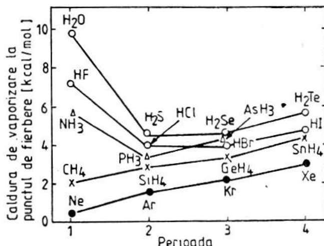


Fig. 10.5. Variația căldurii de vaporizare a unor hidruri.

se pot explica prin prezența în molecula acestora a unor dublete neparticipante, capabile să formeze legături coordinative. Hidrurile de carbon nu posedă dublete neparticipante, deci sînt neutre. Caracterul neutru decurge și din poziția carbonului la mijlocul sistemului periodic. Tendința de a forma covalențe și caracterul neutru permite carbonului să se lege de el însuși pentru a forma catene de o mare varietate.

Hidrurile elementelor cele mai electronegative sînt asociate prin legături de hidrogen. Existența legăturilor de hidrogen influențează punctele lor de topire, de fierbere, căldura de vaporizare și alte proprietăți. Din figura 10.5 se observă că HF, H_2O, NH_3 și în mică măsură HCl, adică hidrurile elementelor cele mai electronegative, au căldură de vaporizare mai mare decît celelalte hidruri din grupa respectivă, abătîndu-se de la regula generală care afirmă că astfel de proprietăți ca puncte de fierbere etc., cresc cu masa moleculară.

Capitolul 11

GRUPA VIII A. HELIU, NEON, ARGON, CRIPTON, XENON, RADON

11.1. CARACTERISTICI GENERALE

Aceste elemente sînt cunoscute sub denumirea de *gaze rare, inerte, nobile, monoatomice, aerogene* sau *argonide*.

Lord J. W. Rayleigh și W. Ramsay au descoperit argonul în 1894. Descoperirea argonului în aer a fost numită „triumful zecimalei a treia", deoarece azotul atmosferic avea densitatea mai mare (1,2572 g/l) decît cel preparat din combinațiile sale (1,2511 g/l), ceea ce implica existența în aer a unui gaz mai greu decît azotul. Încă din anul 1868, J. Janssen a descoperit în protuberanțele solare o linie vecină dubletului sodiului care s-a atribuit heliului. W. Ramsay și M. Travers (1898) au separat prin evaporarea lentă a aerului lichid două gaze mai grele decît argonul și anume *kriptonul* și *xenonul*. Heliul se formează în stele prin reacții de fuziune a hidrogenului la temperaturi de circa $5 \cdot 10^6$K, cînd începe sinteza nucleară.

Cu excepția heliului care are configurația electronică $(1s)^2$, celelalte elemente au configurația $(ns)^2$ $(np)^6$. Această configurație de octet complet explică lipsa tendinței de a forma molecule diatomice.

Gazele monoatomice formează o familie omogenă, caracterizată printr-o mare inerție chimică și proprietăți care variază regulat (tabelul 11.1).

Potențialele de ionizare sînt foarte mari, ceea ce limitează formarea unor compuși cu elemente ca oxigen și fluor doar la ultimile trei elemente mai grele. Existența acestor compuși arată că teoria octetului nu trebuie luată „ad literam" nici chiar la gazele rare.

Aceste gaze sînt greu de lichefiat datorită interacțiilor foarte slabe interatomice, forțe de dispersie *van der Waals*.

Punctele de fierbere și polarizabilitățile sînt din acest motiv, mai mici decît pentru alți compuși cu masă similară dar cu un aranjament al electronilor mai puțin simetric, ceea ce permite apariția unor forțe de polarizare mai puternice la astfel de compuși.

Heliul prezintă un coeficient *Joule-Thomson* negativ peste 40K, ceea ce înseamnă că prin destindere se încălzește.

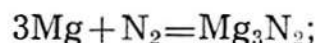
Căldurile de topire ale gazelor monoatomice sînt mici ($\Delta H_{-270} \cdot c = 1{,}09$ kJ/atom g), ca și căldurile de vaporizare, ceea ce reflectă faptul că forțele de atracție dintre atomi sînt foarte slabe.

11.2. STARE NATURALĂ

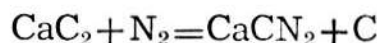
Toate gazele rare, cu excepția radonului, se găsesc în atmosferă. Conținutul în volume la sută la nivelul mării este: 0,93 argon; $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ neon; $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ heliu; $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ kripton și $9 \cdot 10^{-6}$ xenon. Heliul este mult mai rar pe Pămînt comparativ cu planetele mai mari sau cu Soarele care conțin 41% heliu. Gazele naturale conțin de asemenea heliu (în S.U.A. pînă la 8% He).

11.3. OBȚINERE

Industrial heliul și neonul, se obțin la distilarea aerului lichid. Într-un punct al coloanei de distilare se obține amestec de azot, heliu și neon. Azotul se elimină cu magneziu metalic sau carbură de calciu, cînd au loc reacțiile:



$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2;$$



$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

Gazele rămase se absorb pe cărbune la temperatura aerului lichid. Sub vid se degajă tot heliul și o parte din neon. La încălzirea buteliei se degajă neon 95%, apoi neon pur.

Tabelul 11.1

Proprietăți atomice și fizice ale gazelor monoatomice

Proprietăți \ Element	Heliu	Neon	Argon	Kripton	Xenon	Radon
Număr de ordine, Z	2	10	18	36	54	86
Masa atomică, A	4,0026	20,183	39,948	80, 83	131, 30	222
Configurația electronică	$1s^2$	$[He]2s^2p^6$	$[Ne]3s^2p^6$	$[Ar]3d^{10}4s^2p^6$	$[Kr]4d^{10}5s^2p^6$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2p^6$
Potențial de ionizare, eV	24,47	21,47	15,68	13, 94	11,06	10,70
Densitate	0,1380	0,683	1,387	2, 841	4,448	
Punct de fierbere, °C	—268,78	—245,83	—185,75	—153	—107	—63
Punct de topire, °C	—272,1	—248,49	—189,15	—156,5	—114,4	(—120)
Raport C_p/C_v	1,66	1,64	1,68	1,69	1,67	
Solubilitate, vol. gaz/vol. apă la 0°C	$9{,}6 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$5{,}7 \cdot 10^{-2}$	0,11	0,24	0,52
Temperatura critică, °K	5,3	44,5	150,8	210,7	289,8	377,5
Entalpia de vaporizare, $kJ \cdot mol^{-1}$	0,084	1,78	6,54	9,06	12,67	16,44
Entalpia de topire, $kJ \cdot mol^{-1}$	0,021	335,7	1 179,3	1636,7	3308,2	2895,8

Argonul avînd punctul de fierbere —186°C, intermediar între acela al azotului și al oxigenului, va ieși din coloana de distilare a aerului lichid împreună cu cele două gaze. Pe coloana de distilare se găsește un punct în care amestecul lichid este format din puțin azot, oxigen și 5—10% argon. Din acest punct se scoate lichidul și se introduce în mijlocul altei coloane de distilare prin care circulă oxigen lichid și din care se degajă la partea inferioară azot gazos, iar la cea superioară argon gazos.

Separarea xenonului și kriptonului se bazează pe faptul că aceste gaze sînt componenții cel mai puțin volatili ai aerului și că punctul de fierbere al xenonului este mult mai înalt decît al kriptonului.

Din gazele naturale din S.U.A., Canada, U.R.S.S. care conțin azot, metan, etan, propan, butan și hidrocarburi grele, heliul se separă prin proprietatea sa de a difuza ușor prin capilare de silice încălzită.

11.4. UTILIZĂRI

Heliul se folosește astăzi, ca și argonul, la sudura Mg, Al, Ti și a oțelului inoxidabil. În reactoarele atomice răcite cu gaz, heliul se utilizează la transferul de căldură, deoarece nu devine activ prin iradiere. Un amestec de oxigen și heliu se folosește în tratamentul astmei deoarece difuzează mai rapid prin alveolele pulmonare. Un amestec similar este utilizat de scafandri deoarece heliul fiind mai puțin solubil decît azotul nu produce neplăceri la depresurizare. Heliul este folosit la confecționarea termometrelor ca și a aparatelor pentru temperaturi joase, din cauza punctului său de fierbere foarte scăzut și comportării sale aproape ideale. Se mai utilizează încă la dirijabile (Zeppelin-uri).

Argonul se folosește la sudura în atmosferă inertă și alte operații care cer absența azotului. Se folosește la umplerea becurilor electrice fiindcă reduce viteza de evaporare a filamentului de wolfram, în tuburile termoionice (thiratoane), în lămpile fluorescente.

Kriptonul înlocuiește argonul în becurile electrice și în lămpile minerilor. Xenonul se utilizează în tuburi electronice necesare fotografierii instantanee. Primele patru gaze se utilizează în tuburi de descărcare la presiune joasă pentru reclamele luminoase. Un amestec de heliu și neon se găsește în tuburile laser.

11.5. COMBINAȚIILE GAZELOR INERTE

L. Pauling a prevăzut încă din 1933 existența unor compuși ai gazelor inerte (Ag_4XeO_6, AgH_3XeO_6, KrF_6, XeF_6 și XeF_8). Totuși, primul compus chimic a fost obținut doar în 1962 de către N. Bartlett din PtF_6 roșie în stare de vapori și exces de xenon, la temperatura camerei. Compusul rezultat $Xe[PtF_6]$ se prezintă sub forma unui solid galben.

Tabelul 11.2

Halogenuri și oxohalogenuri ale gazelor monoatomice

Valența	Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
2	XeX_2 (X=F, Cl, Br)	$Xe+F_2 \xrightarrow{h\nu} XeF_2$ $2FXeSO_3F \rightarrow XeF_2+Xe+$ $+S_2O_6F_2$	Solid cristalin, incolor, $T_t=140°C$	$XeF_2+H_2=Xe+2HF$ $XeF_2+I_2 \xrightarrow{accept. F^-} Xe+2IF$ $XeF_2+2OH^-=Xe+1/2O_2+$ $+2F^-+H_2O$
4	XeF_4 (D_{4h}) (X=F, Cl)	$Xe+F_2 \xrightarrow[-78°C]{desc. el.} XeF_4$	Solid cristalin, incolor se dizolvă fizic în HF și IF_5	Vezi schema
6	XeX_6 (X=F)	$Xe+F_2 \xrightarrow[sub\ pres.]{t°} XeF_6$	Cristale albe, $T_t=46°C$ Cu HF dă o soluție bună conduc. de electricitate	$XeF_6+6HCl \rightarrow Xe+3Cl_2+$ $+6HF$ $XeF_6+HF \rightarrow XeF_5^+ + HF_2^-$ $XeF_6+8NH_3 \rightarrow Xe+6NH_4F+N_2$ $XeF_6+PtF_5 \rightarrow XeF_5^+ + PtF_6^-$
	$XeOF_n$ (n=2, 3, 4)	$2XeF_6+SiO_2 \rightarrow 2XeOF_4+$ $+SiF_4$ $XeF_6+H_2O \rightarrow XeOF_4+2HF$	$XeOF_4$ lichid incolor $T_t=-46°C$ $XeOF_2$ solid, $T_t=31°C$	$XeOF_4+2H_2O \rightarrow XeO_3+4HF$ $XeOF_4+H_2O \rightarrow XeO_2F_2+2HF$ $XeOF_4+3H_2 \rightarrow Xe+H_2O+4HF$
	XeO_2F_n (n=2, 4)	$2XeOF_4+SiO_2 \rightarrow 2XeO_2F_2+$ $+SiF_4$	XeO_2F_2 solid incolor $T_t=30,8°C$	$XeO_2F_2+H_2O \rightarrow XeO_3+HF$ $XeO_2F_2+XeF_6 \rightarrow 2XeOF_4$

Principalele combinații ale gazelor monoatomice sînt halogenuri, oxohalogenuri, oxizi, oxoacizi și o serie de aducți. Au fost utilizate următoarele metode generale pentru sinteza acestora: iradiere cu lumină ultravioletă, descărcări electrice în gazele respective și reacția directă la temperatură și presiune adecvată. Dintre compușii gazelor nobile cel mai bine caracterizați sînt cei care conțin atomi de fluor și/sau atomi de oxigen. Mai puțin studiați sînt KrF_2 (E_{Kr-F}=50,16 kJ·mol^{-1}) și $XeCl_2$. Recent s-a raportat compusul $FXeN(SO_2F)_2$, în care se presupune o legătură Xe—N. Energia de legătură Xe—F este estimată la circa 125,4 kJ·mol^{-1}, iar Xe—O la circa 83,6 kJ·mol^{-1}. Astfel fluorurile simple XeF_2, XeF_4 și XeF_6 sînt stabile termodinamic în raport cu elementele, pe cînd oxizii simpli XeO_3 (solid) și XeO_4 (gaz) sînt explozivi. Faptul că legăturile E—Cl sînt mai slabe decît E—F sugerează că compușii $XeCl_n$ trebuie să fie termodinamic mai puțin stabil decît XeF_n, însă mai stabili decît XeO_n.

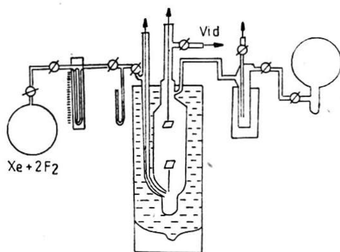


Fig. 11.1. Instalație pentru sinteza XeF_4.

Halogenuri și oxohalogenuri. În tabelul 11.2 sînt prezentate principalele halogenuri și oxohalogenuri.

Sinteza fotochimică a XeF_2 se realizează într-un cilindru de reacție cu ferestre de safir. În instalație se introduc cantități fixe de xenon și fluor (J. L. Weeks, M. S. Matheson — 1966).

Cea mai importantă halogenură este *tetrafluorura de xenon.* A. G. Streng și colaboratorii, în 1963, au realizat sinteza XeF_4 din

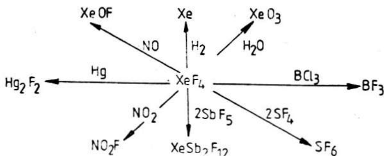


Fig. 11.2. Principalele reacții chimice ale XeF_4.

xenon și fluor (1 : 2) prin descărcări electrice la —78°C (fig. 11.1). Vasul de reacție este răcit, iar electrozii de cupru sînt prefluorurați. Tensiunea este între 1 000—2 800 V, intensitatea curentului 12—31 mA, iar presiunea totală între 5—15 torr. Astăzi se obține prin trecerea gazelor printr-un tub de nichel și condensarea produsului.

Unele reacții ale XeF_4 sînt prezentate în figura 11.2.

Tabelul 11.3

Oxizi şi oxocompuşi ai gazelor monoatomice

Valenţa	Formula	Sinteza	Proprietăţi fizice	Exemple de reacţii
6	XeO_3	$XeF_6+3H_2O \rightleftharpoons XeO_3+6HF$ (D. F. Smith — 1963)	Solid incolor, puternic exploziv (comparabil cu trinitrotoluenu.)	$2XeO_3+4OH^- \rightarrow XeO_6^{4-}+Xe+O_2+2H_2O$ (se disproporţionează în prezenţa hidroxizilor) $XeO_3+6KI+3H_2O=6KOH+Xe+3I_2$
	$HXeO_4^-$	$HXeO_6^{3-}+2H^+ \rightarrow HXeO_4^-+{}^1/_2O_2+H_2O$	Xenaţii (VI) sint incolori, explodează dacă conţin exces de XeO_3	$4HXeO_4^-+5OH^- \rightarrow 3HXeO_6^{3-}+Xe+3H_2O$
	$Xe(OH)_6$	$XeF_6+6H_2O=Xe(OH)_6+6HF$		$Xe(OH)_6+6HF+6KI=3I_2+Xe+6H_2O+6KF$
8	XeO_4 (T_d)	$Na_4XeO_6+2H_2SO_4=XeO_4+2Na_2SO_4+2H_2O$ (H. Selig — 1964)	Solid galben la temperatură joasă, instabil la temperatură ambiantă	
	XeO_6^{4-}	$2XeF_6+4Na^++16OH^- \rightarrow Na_4XeO_6+Xe+O_2+12F^-+8H_2O$	Perxenaţii (VII) solizi incolori, stabili termic	$Na_4XeO_6+H_2O \rightarrow HXeO_6^{3-}+OH^-+4Na^+$ $HXeO_6^{3-}+H^+ \rightleftharpoons H_2XeO_6^{2-}$ $(pK_a \sim 10{,}5)$ $H_2XeO_6^{2-}+H^+ \rightleftharpoons H_3XeO_6^-$ $(pK_a \sim 6)$ $H_3XeO_6^- \rightarrow HXeO_4^-+{}^1/_2O_2+H_2O$

Hexafluorura de xenon, XeF_6, este o specie deosebit de interesantă, mai ales din punct de vedere al structurii sale. În stare solidă există cicluri tetramerice și hexamerice de perechi de ioni $XeF_5^+ F^-$, astfel că fiecare cation XeF_5^+ are o structură octaedrică distorsionată cu punți de ioni F^-. Această tendință pentru XeF_6, de a-și extinde sfera de coordinație și de a acționa ca un acceptor F^-, este de asemenea evidențiată prin faptul că formează săruri $M^+XeF_7^-$ (M trebuie să fie un cation mare cum ar fi Rb sau Cs). Și mai interesant este faptul că aceste săruri se descompun la încălzire blîndă, cu degajare de XeF_6 și formare de specii octa-coordinate M_2XeF_8.

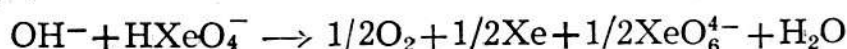
Toate fluorurile xenonului funcționează ca donori de F^- în prezența acceptorilor puternici de F^-, comportare asemănătoare fluorurilor halogenilor.

Oxizi și oxocompuși. Procesul de hidroliză al unor halogenuri furnizează oxizi. Principalii oxizi și oxocompuși sînt prezentați în tabelul 11.3.

Dintre oxizii xenonului cel mai studiat este trioxidul de xenon. Se obține prin hidroliza rapidă a XeF_4 și XeF_6. Este indicată hidroliza XeF_6 deoarece HF este singurul produs de hidroliză alături de XeO_3, pe cînd hidroliza XeF_4 implică disproporționarea xenonului. Hidroliza controlată a XeF_6 cu cantități stoechiometrice de apă duce la $XeOF_4$ și HF.

În soluție apoasă XeO_3 este un puternic agent oxidant. Oxidează Cl^- la clor, Br^- la BrO_3^-, Mn^{2+} la MnO_4^-. Are proprietatea de a accepta ioni F^- de la fluoruri alcaline (KF, CsF) spre a forma săruri $MXeO_3F$. Structura cristalină a acestor compuși arată că anionii tind să-și extindă sfera de coordinație prin punți de fluor (fig. 11.3).

Caracterul de acid *Lewis* al XeO_3 este demonstrat de faptul că OH^- se coordinează la XeO_3 ($K \approx 10^{-3}$) formînd anionul $HXeO_4^-$. Este o disproporționare bazică indusă a acestui ion care duce la anionul perxenat XeO_6^{4-}:



$$OH^- + HXeO_4^- \rightarrow 1/2O_2 + 1/2Xe + 1/2XeO_6^{4-} + H_2O$$

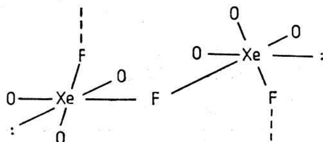


Fig. 11.3. Structura compușilor $MXeO_3F$.

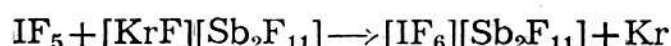
Sărurile de sodiu și bariu ale XeO_6^{4-} au fost izolate și toate au simetrie O_h pentru anion. Protonarea și deshidratarea sării de bariu cu acid sulfuric concentrat este metoda folosită pentru a sintetiza gazul exploziv XeO_4 (T_d). Folosirea acidului sulfuric diluat duce la o descompunere rapidă a XeO_6^{4-} formînd $HXeO_4^-$, oxigen și apă:



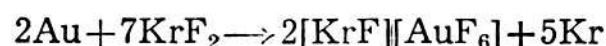
$$HXeO_6^{3-} + 2H^+ \rightarrow HXeO_4^- + 1/2\ O_2 + H_2O$$

Produși de adiție (Aducți). Cu apa, gazele nobile formează hidrați relativ stabili care se numesc *clatrați:* $Xe \cdot 5\frac{3}{4} H_2O$, $Xe \cdot 6D_2O$. Hidrochinona formează clatrați cu argonul, kriptonul și xenonul în soluții benzenice sau apoase. Structura clatraților a fost evidențiată cu ajutorul razelor X. Moleculele de apă se leagă prin intermediul legăturilor de hidrogen într-o rețea de simetrie tetraedrică, cu distanța maximă de 276 pm între molecule. Atomii de gaz rar se vor distribui în cavitățile rețelei respective.

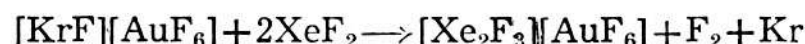
Cationii XeF_n^+ interacționează mai mult sau mai puțin puternic cu o altă fluorură sau cu o moleculă XeF_{n+1}. Exemple sînt $XeF_2 \cdot 2SbF_5(XeF^+Sb_2F_{11}^-)$ și $2XeF_2 \cdot AsF_5(Xe_2F_3^+AsF_6^-)$ unde cationul are simetria C_{2v} similară aceleia a I_5^-. De asemenea, o atenție deosebită a fost acordată compușilor $2KrF_2 \cdot SbF_5$ ($[Kr_2F_3][SbF_6]$) și $KrF_2 \cdot 2SbF_5$ ($[KrF][Sb_2F_{11}]$). Ultimul compus a fost studiat ca un agent de fluorurare oxidativă în reacțiile:



$$IF_5 + [KrF][Sb_2F_{11}] \rightarrow [IF_6][Sb_2F_{11}] + Kr$$



$$2Au + 7KrF_2 \rightarrow 2[KrF][AuF_6] + 5Kr$$



$$[KrF][AuF_6] + 2XeF_2 \rightarrow [Xe_2F_3][AuF_6] + F_2 + Kr$$



$$[KrF][AuF_6] + O_2 \rightarrow [O_2][AuF_6] + 1/2F_2 + Kr$$



$$[KrF][AuF_6] + Xe \rightarrow [XeF_5][AuF_6] + \text{alți produși}$$



$$[KrF][AuF_6] + 2XeOF_4 \rightarrow [XeOF_4 \cdot XeF_5][AuF_6] + 1/2O_2 + Kr$$

Structura compușilor gazelor monoatomice. Primele observații utile privind înțelegerea legăturii chimice în combinațiile gazelor monoatomice sînt datorate lui C. A. Coulson și G. C. Pimentel care au scos în evidență analogia acestora cu a combinațiilor interhalogenilor. Fluorurile XeF_2 și XeF_4 sînt analoge cu ICl_2^- și ICl_4^-, hexafluorura de xenon este izoelectronică cu IF_6^-. R. E. Rundle (1963) a dedus din această analogie că XeF_2 trebuie să aibă o structură liniară, iar XeF_4 una plan-pătrată.

Un aspect mult controversat privind teoria structurii compușilor gazelor monoatomice se referă la utilizarea orbitalilor externi *d* sau *f* în formarea legăturilor chimice. Se obiectează că energia de excitare a electronilor *p* în orbitali *d* sau *f* este prea mare spre a fi compensată prin formarea legăturii.

Este clar însă faptul că numai cele mai grele gaze inerte care sînt mai ușor ionizabile pot forma compuși, că numai atomii sau grupele cele mai electronegative pot fi liganzi, de unde rezultă caracterul ionic al acestor compuși.

Lucrările lui L. C. Allen (1962) și mai recent K. A. R. Mitchell (1969) scot în evidență rolul important jucat de orbitalii externi în formarea legăturii chimice din combinațiile gazelor monoatomice. Cei opt electroni *s* și *p* ocupă vîrfurile unui tetraedru, orbitalii respectivi aparținînd unei hibridizări sp^3. Aceeași hibridizare tetraedrică se admite

în halogenurile din tabelul 11.4. Această analogie întărește presupunerea inițială.

Ținînd seamă de o hibridizare de tipul *sp*³*d*, se observă, din structura electronică a xenonului, posibilitatea formării a două legături covalente prin cei doi electroni impari. Atomii de halogen și cele trei dublete neparticipante ocupă vîrfurile unei bipiramide triunghiulare. Se poate explica pe această bază structura liniară a XeF_2 (fig. 11.4).

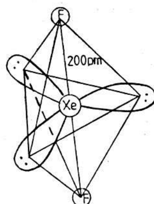


Fig. 11.4. Structura XeF_2.

Tabelul 11.4

Halogenuri cu hibridizare tetraedrică

BeF_4^{2-}	BF_4^-	CF_4	$:NF_3$	$:OF_2$	$:\ddot{F}:\ddot{F}:$	$:\ddot{Ne}:$	$:\ddot{Na}:^+$
		SiF_4	$:PF_3$	$:SF_2$	$:\ddot{Cl}:\ddot{Cl}:$	$:\ddot{Ar}:$	$:\ddot{K}:^+$
		GeF_4	$:AsF_3$	—	$:\ddot{Br}:\ddot{Br}:$	$:\ddot{Kr}:$	$:\ddot{Rb}:^+$
			$:SbF_3$				

Se poate scoate în evidență, în acest caz, analogia dihalogenurilor gazelor monoatomice și a altor halogenuri din sistem care realizează treptat structura de bipiramidă trigonală (tabelul 11.5).

Avînd în vedere o hibridizare *sp*³*d*² de tip octaedric în care fie atomii, fie dubleții ocupă vîrfurile unui octaedru, se poate explica structura tetrafluorurii de xenon (fig. 11.5). Analogia care există între tetrafluorurile gazelor monoatomice și alte halogenuri care realizează structura octaedrică se observă în tabelul 11.6.

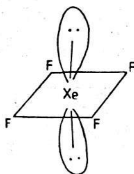


Fig. 11.5. Structura XeF_4.

Tabelul 11.5

Halogenuri cu hibridizare sp³d

PF_5	SF_4	ClF_3	ArF_2
AsF_5	SeF_4	BrF_3	KrF_2
SbF_5	TeF_4	IF_3	XeF_2
BiF_5	—		RnF_2

Ținînd seama de o hibridizare *sp*³*d*³ se poate explica structura de bipiramidă pentagonală cu un dublet neparticipant în unul din vîrfuri a XeF_6 și RnF_6 (fig. 11.6). Există o analogie între aceste halogenuri și IF_7.

Pentru trioxidul de xenon s-a propus o structură tetraedrică cu xenonul în centru și un vîrf ocupat de un dublet (fig. 11.7). Din structura electronică rezultă că cei trei orbitali *d* participă la formarea unor legături π.

Pentru structura $XeOF_4$ s-a propus o structură de bipiramidă pătrată, unul din vîrfuri fiind ocupat de o pereche de electroni neparticipanți.

Tabelul 11.6

Halogenuri cu hibridizare octaedrică

SiF_6^{2-}	PF_6^-	SF_6	ClF_4^-	
		SeF_5^-	BrF_4^-	
GeF_6^{2-}	AsF_6^-			KrF_4
		SeF_6	BrF_5	
SnF_6^{2-}	SbF_6^-	TeF_6	IF_5	XeF_4
				RnF_4

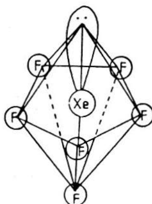


Fig. 11.6. Structura XeF_6.

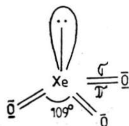


Fig. 11.7. Structura XeO_3.

Ionul XeO_6^{4-} are o structură octaedrică cu toți cei șase atomi de oxigen în vîrful octaedrului.

Reamintind că R. J. G i l l e s p i e și R. G. N y h o l m au elaborat modelul VSEPR (v. cap. 3) știind că perechile de electroni neparticipante se resping mai puternic decît cele participante la legătură și că atomul de oxigen dublu legat acționează repulsiv mai puternic decît perechile unui atom simplu legat, se poate discuta structura unor compuși.

Pentru XeF_2 există cinci perechi de electroni. Aranjamentul cel mai simetric al acestora este de bipiramidă trigonală. Perechile neparticipante ocupă vîrfurile bazei piramidei, care fac între ele unghiuri de 120°, repulsiile între aceste perechi fiind maxime. Atomii de fluor ocupă vîrful piramidelor, în acest caz dubletele participante care se resping mai slab fac unghiuri de 90° cu celelalte dublete. Rezultă o structură liniară conform datelor experimentale.

Pentru XeF_4 există șase perechi de electroni. Aranjamentul cel mai simetric în acest caz este un octaedru. Tetrafluorura de xenon are însă o structură plană D_{4h}. Cei patru atomi de fluor ocupă vîrfurile planului ecuatorial, iar perechile neparticipante cele două vîrfuri rămase ale octaedrului. În acest caz repulsia electrostatică a perechilor neparticipante este minimă. Legăturile și perechile neparticipante se observă în figura 11.8.

Hexafluorura de xenon posedă șapte perechi de electroni, motiv pentru care structura sa nu poate fi octaedrică, ci o bipiramidă pentagonală asemănător IF_7.

R. E. Rundle (1963) reluînd o idee a lui G. C. Pimentel (1951) a tratat problema legăturii chimice în XeF_2 în cadrul teoriei legăturilor tri- și multicentrice și a obținut următoarea diagramă a orbitalilor moleculari (fig. 11.9). Primul orbital ψ_u este de legătură, al doilea ψ_g de nelegătură și al treilea ψ_u' de antilegătură. Primii doi electroni din orbitalii de legătură ψ_u sînt repartizați tuturor celor trei atomi, pe cînd ceilalți doi electroni se găsesc în orbitalul ψ_g de nelegătură, fiind repartizați pe atomii de fluor care deci, în ansamblu, poartă sarcini negative, ceea ce conferă legăturii Xe—F un caracter ionic. Teoria orbitalilor moleculari explică deci caracterul ionic al XeF_2, pentru care J. Jortner și colaboratorii (1963) au arătat că atomii de fluor poartă o sarcină negativă de 0,5 e. Legătura avînd un caracter ionic, distanța Xe—F este mai lungă decît pentru o legătură covalentă pură, deoarece în medie numai o pereche de electroni rămîne pentru cele două legături. Cu ajutorul teoriei orbitalilor moleculari Jortner și colaboratorii (1963) au putut explica spectrul în UV al XeF_2, iar E. A. Boudreaux (1964) a calculat susceptibilitatea magnetică a XeF_4.

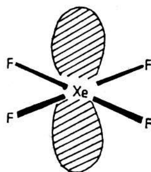


Fig. 11.8. Legăturile și perechile neparticipante în XeF_4.

L. S. Bartell și R. M. Gavin (1968) pe baza unor calcule de orbitali moleculari au putut explica flexibilitatea moleculei XeF_6 care se abate de la simetria octaedrică pe baza unui pseudo-efect *Jahn-Teller*. Din diagrama conținută în figura 11.10 se poate observa participarea orbitalilor d la legături și ridicarea degenerării acestora de către cîmpul liganzilor. Datorită apropierii orbitalilor moleculari a_{1g}^{*} și t_{1u}^{*} la deformări mici ale moleculei cele două nivele se pot amesteca. O astfel de deformare este echivalentă din punct de vedere geometric cu împin-

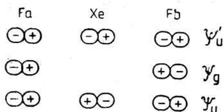


Fig. 11.9. Diagrama de orbitali moleculari pentru XeF_2.

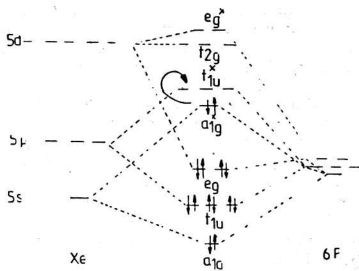


Fig. 11.10. Diagrama de orbitali moleculari pentru XeF_6.

gerea unei perechi neparticipante a liganzilor și scoaterea din sfera de coordinație. În consecință, datorită populării orbitalilor t^{*}_{1u}, hexafluorura de xenon conține specii octaedrice și specii cu simetrie D_{3h} a căror concentrație crește cu temperatura.

Studii în infraroșu (S. Reichman și F. Schreiner — 1969) și de difracție de electroni au stabilit o geometrie liniară pentru XeF_2 și o distanță Xe—F de 197 pm. În stare cristalină formează o rețea tetragonală

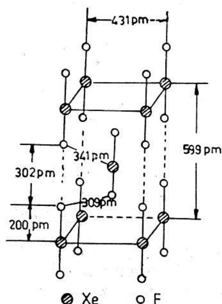


Fig. 11.11. Rețeaua cristalină a XeF_2.

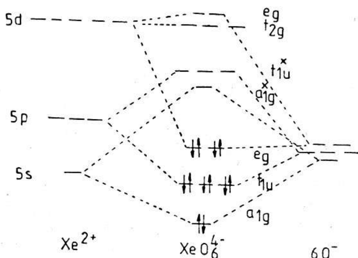


Fig. 11.12. Diagrama de orbitali moleculari pentru XeO_6^{4-}.

centrată intern, din care o unitate celulară se observă în figura 11.11.

Este clar din figură că există interacțiuni puternice între molecule, fiindcă fiecare atom de xenon posedă nu numai doi atomi de fluor la distanță de 200 pm, ci încă opt atomi de fluor la 341 pm. Acest aranjament structural este compatibil cu entalpia mare de sublimare a XeF_2 (ΔH_{sub}=55,2 kJ·mol^{-1}). Rezonanța magnetică nucleară și *efectul Mössbauer* sînt și ele de acord cu o considerabilă ionicitate a legăturii în XeF_2.

Structura XeO_6^{4-} se poate prezenta în limitele teoriei lui *Rundle-Pimentel* (1963, 1951) a legăturilor tricentrice tetraelectronice ce conțin un Xe^{2+} (configurație $5s^05p^6$) și $6O^-$ fiecare din legăturile tricentrice rezultînd din secvența $^{-}OXe^{2+}O^{-}$. Polaritatea mare a legăturii este responsabilă de tăria mare a legăturii. Admițînd participarea orbitalilor *d*, ionul poate fi reprezentat ca un sistem sp^3d^2 hibrid, fiecare legătură Xe—O implicînd o pereche de electroni. Se observă din figura 11.12 că în acest caz sînt implicați doi orbitali e_g din cei cinci orbitali 5*d* ai Xe. Schema diagramei de orbitali moleculari, desigur, nu este o dovadă a utilizării orbitalilor *d* ai xenonului.

Elucidarea tuturor problemelor de structură a compușilor gazelor rare va contribui de o manieră însemnată la progresul chimiei teoretice.

Capitolul 12

GRUPA I A. LITIU, SODIU, POTASIU, RUBIDIU, CESIU, FRANCIU

12.1. CARACTERISTICI GENERALE

Elementele grupei I A au primit denumirea de *metale alcaline* de la cuvîntul arab *al kalyum* care înseamnă cenușă de plante deoarece, la fel ca cenușa, aceste elemente reacționează cu apa formînd medii bazice.

Grupa metalelor alcaline este una din cele mai omogene grupe din sistemul periodic, în sensul că proprietățile fizice și chimice ale acestor elemente și ale unor combinații variază regulat cu creșterea numărului atomic Z.

Configurația electronică a atomilor acestor elemente este formată din straturi complete, exceptînd ultimul strat care conține un singur electron, ns^1.

Potențialele de ionizare au valori mici la aceste elemente, în jur de 4 eV, descrescătoare de la litiu la cesiu. Aceste valori mici se explică prin faptul că electronul din ns^1 poate fi cedat cu mai mare ușurință decît la toate celelalte elemente și din această cauză metalele alcaline sînt cele mai electropozitive și mai reactive elemente cunoscute.

Potențialele redox au valori negative și mari, caracterizînd prin aceasta cei mai puternici reducători. Caracterul reducător al acestor metale în soluție apoasă depinde de dimensiunea ionilor formați și de căldura de hidratare a acestora. Din această cauză, deși litiul are potențialul redox aproape egal cu al cesiului, totuși în contact cu apa litiul este cel mai puternic reducător. În stare uscată sau în topituri, litiul este mai slab reducător decît cesiul.

Razele atomice și ionice ale acestor metale cresc în grupă de sus în jos și sînt mai mari decît la celelalte elemente, determinînd prin aceasta caracteristicile principale ale grupei. Îndepărtarea celui de-al doilea electron, adică pentru procesul ($M^+ - e \rightarrow M^{2+}$), este necesară o energie foarte mare, care nu poate fi obținută în procesele chimice și în consecință nu se pot realiza ioni cu sarcină mai mare ca unitatea (tabelul 12.1.). Ionii M^+ au configurație de gaz rar, sînt foarte stabili și pre-

Tabelul 12.1

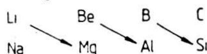
Proprietăţi atomice şi fizice ale metalelor alcaline

Proprietate \ Element	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Proprietăţi atomice						
Număr atomic	3	11	19	37	35	87
Masă atomică	6,94	22,98	39,10	85,46	132,90	223
Configuraţie electronică	$[He]2s^1$	$[Ne]3s^1$	$[Ar]4s^1$	$[Kr]5s^1$	$[Xe]6s^1$	$[Rn]7s^1$
Stări de oxidare	+1	+1	+1	+1	+1	+1
Raza metalică, după *Pauling*, pm	155	120	235	248	267	—
Raza ionică, după *Pauling*, pm	60	95	133	148	169	—
Electronegativitatea, după *Pauling*	1	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
Energie de ionizare, eV						
$M \rightarrow M^+$		5,39	5,13	4,33	4,17	3,89
$M^+ \rightarrow M^{2+}$		75,62	47,29	31,81	27,36	23,4
Proprietăţi fizice						
Culoare în bloc metalic			— alb argintiu —			
Densitate la 20°C, kg/m^3	530	966	860	1530	1870	
Temperatura de topire, °C	186	97,8	63,5	38,5	28,5	
Temperatura de fierbere, °C	1 336	886	760	700	670	
Conductivitate termică la 0°C cal. cm^{-1} s^{-1} grd^{-1}	0,16	0,33	0,23			
Conductivitate electrică (Hg=1)	11	21,6	15,6	8,1	4,9	
Duritate (Scara *Mohs*)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2	
Potenţial normal, $E°$, la 25°C [V] M/M^+	3,05	2,71	2,92	2,99	3,02	—
Abundenţă în natură, %	$5 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,40	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$	

zintă o polarizabilitate foarte mică şi cea mai mare tendinţă de a se angaja în legături ionice.

Chimia metalelor alcaline este, cu unele excepţii, chimia compuşilor ionici.

Litiul, ca prim element al grupei I A, diferă într-o oarecare măsură, prin proprietăţi, de congenerii săi. El se aseamănă în unele privinţe cu magneziul aşa cum beriliul seamănă cu aluminiul şi borul cu siliciul, în acord cu aşa-zisa *relaţie diagonală:*



Asemănarea elementelor care se află pe aceste diagonale este determinată de faptul că raza ionică în grupă creşte cu mărirea numărului atomic, iar în perioadă scade cu mărirea numărului atomic şi din această

cauză razele ionilor elementelor de pe diagonală sînt foarte apropiate ca mărime și, în aceeași măsură, acțiunea lor polarizantă este apropiată.

Metalele alcaline sînt solide care cristalizează în rețea metalică aparținînd sistemului cubic centrat intern, cu legături slabe între atomi, realizate prin participarea unui singur electron de la fiecare atom, ceea ce determină în mare măsură proprietățile acestor metale. Sînt moi și se pot tăia cu cuțitul. Ele sînt cele mai ușoare metale și au temperaturile de topire și de fierbere mai coborîte decît la toate celelalte metale, cu excepția Hg și Ga, și scad cu creșterea numărului atomic. În afară de Li toate se topesc sub 100°C.

În stare de vapori, metalele alcaline sînt monoatomice în proporție de 99% și numai 1% sînt sub formă de molecule diatomice: Li_2, Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2. În stare topită au conductibilitate electrică foarte mare și sînt buni agenți de transfer de căldură. Metalele alcaline prezintă un luciu alb-argintiu, iar cesiul un luciu galben auriu, proprietăți care dispar prin oxidare în aer. Formează ușor amalgame.

Din cauza rețelei metalice slabe, a energiei ridicate de solvatare a cationilor și a potențialului de ionizare scăzut, se realizează cu ușurință solvatarea ionilor. Aceste procese conjugate explică violența reacțiilor dintre elementele alcaline și apă.

Electronii din rețeaua metalică pot fi expulzați chiar de către radiațiile luminoase din domeniul vizibil sau chiar infraroșu apropiat, în timp ce toate celelalte metale au pragul fotoelectric în ultraviolet.

În amoniac lichid și în unele amine, metalele alcaline se dizolvă formînd soluții colorate în albastru închis, surprinzător de stabile, bune conducătoare de electricitate. Soluțiile în NH_3 lichid posedă aceleași spectre de absorbție ca metalul izolat. Constituția soluției depinde de concentrație. La diluții foarte mari sînt prezenți ioni de metal H^+ și electroni solvatați de molecule de NH_3. La concentrații moderate (0,5 la 1 m) ionii de metal sînt legați între ei cîte 2, 3, 4 sub formă de clusteri. La concentrații >1 m ionii de metal sînt legați la fel ca în metalul topit. Eliberarea hidrogenului după reacția $2M+NH_3 \longrightarrow 2MNH_2+H_2$ are loc extrem de lent.

12.2. STARE NATURALĂ

Metalele alcaline se găsesc în natură numai sub formă de combinații. Mineralele litiului, ca de exemplu *petalit*-(Li, Na) $AlSi_4O_{10}$ sau *spodumen*-$LiAl(SiO_3)_2$ se găsesc rar, ele însoțesc de obicei mineralele sodiului, sau ale potasiului, (cele mai importante zăcăminte fiind în U.R.S.S., S.U.A., Canada etc.). În cantități foarte mici litiul apare în diferite ape minerale, apa mărilor și în unele plante (tutun, sfeclă de zahăr).

Cel mai important compus natural al sodiului este *sarea gemă* sau *halitul* (NaCl) care constituie una din bogățiile țării noastre și a altor țări (U.R.S.S., S.U.A., China etc.). Puritatea sării din zăcămintele care se găsesc la Ocna Mureșului, Ocna Dejului, Ocna Sibiului, Ocnele Mari,

Praid, Slănic Prahova etc. este de 97—99%. Alte minerale ale sodiului sînt: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, silicați etc.

În multe țări ca Chile, Bolivia, Argentina, Egipt, Asia Centrală etc. se găsesc cantități însemnate de salpetru de Chile care conține 25—30% $NaNO_3$, 20—30% NaCl și 0,2% $NaIO_3$.

Cele mai importante minerale de potasiu sînt: *silvina* (KCl) *silvinitul* (KCl, NaCl), carnalitul ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), cainitul ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), schönitul ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$) etc.

Rubidiul și cesiul însoțesc celelalte metale alcaline în multe din mineralele lor printre care: feldspați, mice, lepidolit: ortoclazul $K(AlSi_3O_8)$ conține în unele varietăți pînă la 1,4% Rb_2O și 0,2% Cs_2O. Franciul este un element radioactiv care rezultă în natură din mineralele de uraniu prin dezintegrare ($1{,}34 \cdot 10^{-11}$ g Fr la 3 t de minereu de uraniu):



$$^{227}_{89}Ac \xrightarrow{-\alpha} {}^{223}_{87}Fr(AcK) \xrightarrow{-\beta} {}^{223}_{88}Ra(AcX)$$

12.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

Deoarece metalele alcaline se găsesc în natură numai sub formă de combinații ionice, iar afinitatea lor pentru electron este mică, este necesar ca la obținerea lor în stare metalică să se utilizeze reducători foarte energici, de obicei curentul electric.

În prezent litiul se obține industrial prin electroliza unui amestec topit de LiCl și KCl într-o celulă de electroliză cu anod de grafit și catod de oțel.

Sodiul, obținut multă vreme prin electroliza topiturii de NaOH, se obține din ce în ce mai mult prin electroliza amestecului eutectic de compoziție 41—42% NaCl și 58—59% $CaCl_2$, la temperatura de 600°C.

Potasiul se obține în mod similar ca și sodiul, fie prin electroliza KOH topit sau, mai des, a KCl cu adaos de KF, pentru a coborî temperatura de topire. Aliajul Na—K se mai obține prin trecerea vaporilor de sodiu peste topitură de KCl.

Rubidiul și cesiul se pot obține prin electroliză; mai avantajoasă este însă reducerea chimică, astfel:



$$2RbCl + Ca \longrightarrow CaCl_2 + 2Rb$$



$$2Cs_2Al_2O_4 + Mg \longrightarrow MgAl_2O_4 + 4Cs$$

Purificarea metalelor alcaline, indiferent de modul de obținere, se face prin distilare în vid sau în atmosferă de gaz inert.

12.4. REACȚII ALE ELEMENTELOR

Reactivitatea chimică a metalelor alcaline este prezentată în schema din figura 12.1.

Litiul, asemănîndu-se cu magneziul, este mai puțin reactiv decît celelalte metale din grupă. În aer uscat, la temperatură obișnuită, litiul

este singurul metal alcalin care reacţionează cu azotul formînd Li_3N (celelalte metale reacţionează prin încălzire). Prin încălzire în aer sau oxigen a Li, Na şi K rezultă Li_2O şi urme de Li_2O_2, din Na se obţine direct Na_2O_2, iar K trece în KO_2.

Dintre metalele alcaline numai Li şi Na se combină direct cu carbonul formînd acetiluri: Li_2C_2 şi Na_2C_2, iar celelalte metale ale acestei

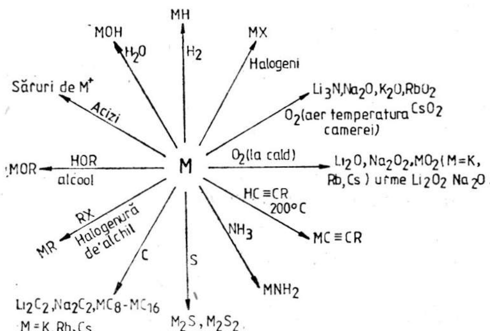


Fig. 12.1. Reactivitatea chimică a metalelor alcaline.

grupe formează compuşi interstiţiali cu grafitul de tipul $MC_8 \ldots MC_{16}$ în care atomul de metal se intercalează între planele hexagonale ale grafitului. Soluţiile de amoniac ale litiului reacţionează cu grafitul, formînd compuşi interstiţiali (unul din aceşti compuşi are formula $LiC_{12}(NH_3)_2$). Numai Li reacţionează direct cu Si formînd Li_6Si_2.

Deoarece metalele alcaline reacţionează cu apa în condiţii obişnuite, ele se păstrează în petrol sau eter, în care rămîn neatacate.

12.5. UTILIZĂRI

Metalele alcaline au numeroase utilizări; cele mai importante sînt:

— obţinerea aliajelor de litiu cu Al, Mg, Zn rezistente la coroziune, utilizate în industria aeronautică, sau aliajul de Be—Li care serveşte ca dezoxidant la prepararea cuprului. Aliajul Pb—Li se utilizează pentru confecţionarea lagărelor, iar cel de NaPb la prepararea $Pb(C_2H_5)_4$; Aliajul NaK lichid are $T_t \approx -12°C$ şi reprezintă un excelent agent de transfer termic pentru reactoare atomice;

— ca reducători în unele sinteze organice sau la reducerea unor oxizi şi halogenuri pentru obţinerea metalelor Ti, Zr, Th, Nb, Ta etc.;

— potasiul, dar mai frecvent cesiul, se utilizează pentru realizarea celulelor fotoelectrice folosite în filmul sonor în televiziune, semnalizatoare, reglarea automată a mecanismelor etc., fiind mai sensibile la lumină decît cele cu seleniu;

— mari cantități de litiu sînt folosite la prepararea alchililor de litiu.

12.6. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Aproape toate combinațiile metalelor alcaline sînt de tip ionic. Tendința de a forma compuși covalenți se întîlnește în special la litiu, din cauza acțiunii polarizante mult mai mari a ionului Li^+ comparativ cu ionii celorlalte metale.

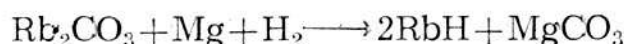
Sărurile metalelor alcaline sînt incolore dacă anionul este incolor și marea majoritate a lor sînt solubile în apă și total disociate exceptînd sărurile de litiu a căror solubilitate se încadrează în regula generală enunțată de *Sidgwick*; metalele alcaline cu număr atomic mic formează săruri mai puțin solubile cu acizi slabi, iar metalele alcaline cu număr atomic mare formează săruri mai solubile în apă. De exemplu Li_2CO_3 este insolubil, iar restul carbonaților metalelor alcaline sînt solubili, cel mai solubil fiind Cs_2CO_3. Printre sărurile insolubile ale acestor metale sînt și $KClO_4$, $Na[Sb(OH)_6]$ etc.

În soluții apoase cationii sînt cu atît mai hidratați cu cît raza ionică este mai mică. Sărurile de litiu și sodiu conțin apă de cristalizare, însă sărurile celorlalte metale alcaline sînt în general anhidre.

Hidruri. Hidrurile metalelor alcaline prezentate în cap. 11 se obțin direct din elemente la temperatură ridicată: $2M+H_2 \longrightarrow 2MH$ sau prin alte reacții de reducere ca:



$$Li_3N+3H_2 \longrightarrow 3LiH+NH_3$$



$$Rb_2CO_3+Mg+H_2 \longrightarrow 2RbH+MgCO_3$$

Halogenuri. Se cunosc toate halogenurile metalelor alcaline. Se prezintă sub formă de cristale cubice albe, cu rețea tip NaCl cu excepția CsCl, CsBr și CsI care au rețeaua CsCl. În afară de LiF și în mică măsură NaF, toate halogenurile metalelor alcaline sînt foarte solubile în apă. Solubilitatea lor crește în funcție de natura halogenului în ordinea $Cl > Br > I$.

Într-o serie omoloagă cu același metal alcalin, stabilitatea halogenurii scade cu creșterea masei atomice a halogenului.

Halogenurile metalelor alcaline se pot obține prin: reacția între elemente, acțiunea hidracizilor asupra bazelor sau sărurilor, reacția de dublu schimb dintre săruri.

Proprietățile halogenurilor metalelor alcaline sînt cele comune tuturor sărurilor și în special halogenurilor celorlalte metale. Bromurile și iodurile se oxidează ușor, LiCl topită atacă majoritatea metalelor fiind

cea mai corosivă clorură a metalelor alcaline. Halogenurile metalelor alcaline au marea tendință de a forma complecși cu halogenurile altor metale.

Dintre toate halogenurile metalelor alcaline, importanța practică cea mai mare o are clorura de sodiu care este materia primă în obținerea aproape a tuturor celorlalți compuși ai sodiului, ai clorului, ai acidului clorhidric etc. Clorura de sodiu se folosește în industria săpunului, a coloranților, în metalurgie, tăbăcărie, vopsitorie, industria alimentară etc.

Se cunosc numeroase halogenuri de tip MX_n, unde n variază între 2 și 7. Cele mai importante sînt triiodurile, dar se cunosc și MX_4, MX_6, MX_7 sau halogenuri mixte ca $MICl_4$.

Compuși oxigenați și hidroxocompuși. Metalele alcaline formează următoarele tipuri de compuși cu oxigenul: oxizi normali — M_2O, peroxizi — M_2O_2, superoxizi — MO_2 și ozonide — MO_3, care se pot obține în reacția dintre elemente (tabelul 12.2).

Tabelul 12.2

Compușii metalelor alcaline cu oxigenul

Formula	Forma cristalină și aspect	Exemple de reacții
Li_2O	Cristale albe tip antifluorina	Este cel mai stabil dintre oxizii metalelor alcaline. $Li_2O+H_2O=2LiOH$. **Nu este redus de** H_2, C
Na_2O	Idem	$2Na_2O+H_2=2Na+2NaOH$ $Na_2O+NH_3=NaOH+NaNH_2$
K_2O	Idem	$2K_2O=K_2O_2+2K$ $K_2O+H_2 \xrightarrow{200°C} KOH+KH$
Rb_2O	Cristale galbene tip antifluorină	$Rb_2O+H_2 \xrightarrow{180-250°C} RbOH+RbH$
Cs_2O	Cristale portocalii tip antifluorină	$2Cs_2O \rightarrow Cs_2O_2+Cs$ $Cs_2O+H_2 \xrightarrow{170°C} CsOH+CsH$ $Cs_2O+NH_3 \rightarrow CsOH+CsNH_2$
Li_2O_2	Pulbere albă	
Na_2O_2	Pulbere alb-gălbuie	
K_2O_2	Pulbere albă	$K_2O_2+2H_2O=2KOH+H_2O_2$ $K_2O_2+O_2=2KO_2$
Rb_2O_2	Pulbere galben-pal	$Rb_2O_2+2CO_2=Rb_2CO_3+O_2$
Cs_2O_2	Pulbere galben-pal	$Cs_2O_2+H_2SO_4=Cs_2SO_4+H_2O_2$
NaO_2	Cristale albe	Toți superoxizii alcalini sînt oxidanți energici
KO_2	Cristale galben închis tip CaC_2	$2KO_2+2H_2O=2KOH+H_2O_2+O_2$
RbO_2	Cristale portocalii tip CaC_2	$2RbO_2+H_2SO_4=Rb_2SO_4+H_2O_2+O_2$
CsO_2	Cristale brune tip CaC_2	$2CsO_2 \xrightarrow{0°C} Cs_2O_3+\frac{1}{2}O_2$
MO_3	Cristale portocalii	$2MO_3=2MO_2+O_2$
M=Na, K, Rb, Cs		$MO_3+H_2SO_4=M_2SO_4+H_2O+\frac{5}{2}O_2$

Stabilitatea peroxizilor, superoxizilor și a ozonidelor crește cu mărirea razei ionice a metalului alcalin. Existența LiO_2, LiO_3 și NaO_3 este nesigură.

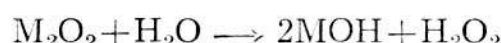
Toți compușii oxigenați ai metalelor alcaline reacționează cu apa:



$$M_2O+H_2O \longrightarrow 2MOH$$



$$MO_2+2H_2O \longrightarrow MOH+H_2O_2+O_2$$



$$M_2O_2+H_2O \longrightarrow 2MOH+H_2O_2$$



$$2MO_3+2H_2O \longrightarrow 2MOH+H_2O+5/2O_2$$

Peroxizii, superoxizii și ozonidele metalelor alcaline sînt oxidanți puternici, iar prin încălzire se descompun.

Hidroxizii metalelor alcaline sînt cele mai puternice baze cunoscute pînă în prezent. Sînt compuși cristalini, ionici, de culoare albă, foarte higroscopici și reactivi.

Hidroxizii metalelor alcaline se pot obține prin următoarele metode:

1) reacția dintre un metal alcalin și apă (se aplică numai pentru obținerea hidroxizilor foarte puri):



$$2M+2H_2O \longrightarrow MOH+H_2$$

2) reacția dintre oxizii metalelor alcaline și apă:



$$Na_2O+H_2O \longrightarrow 2NaOH$$

3) reacția de dublu schimb între o sare a unui metal alcalin și hidroxidul unui metal alcalino-teros capabil să formeze o sare insolubilă:



$$M_2SO_4+Ba(OH)_2 \longrightarrow 2MOH+BaSO_4\downarrow$$



$$M_2CO_3+Ca(OH)_2 \longrightarrow 2MOH+CaCO_3\downarrow$$

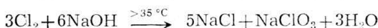
Ultima reacție stă la baza preparării hidroxidului de sodiu prin procedeul caustificării.

Dacă se lucrează cu o soluție diluată (200 g/l) de Na_2CO_3, se poate realiza o conversie de 94—95% în NaOH. În cazul folosirii soluției concentrate de Na_2CO_3 se obțin ca precipitate săruri duble: $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ și $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O$, ceea ce constituie un mare inconvenient al acestei metode;

4) electroliza soluțiilor apoase de cloruri de metale alcaline. Cel mai utilizat procedeu pentru obținerea NaOH și KOH îl reprezintă electroliza soluțiilor apoase concentrate de NaCl respectiv KCl. La anod se degajă clorul, iar la catod hidrogenul, în soluție rămîn ionii OH^- și Na^+ sau K^+, deci hidroxizii respectivi. Trebuie evitat contactul dintre clorul gazos degajat la anod și soluția de hidroxid de sodiu sau potasiu pentru a înlătura posibilitatea desfășurării unor reacții secundare nedorite cum sînt:



$$Cl_2+2NaOH \xrightarrow{<35\,^\circ C} NaCl+NaClO+H_2O$$

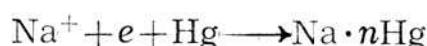


$$3Cl_2+6NaOH \xrightarrow{>35\,^\circ C} 5NaCl+NaClO_3+3H_2O$$

În acest scop se recurge la următoarele procedee:

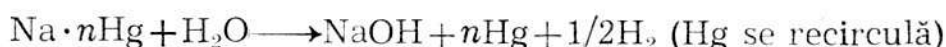
a) separarea spațiului anodic de cel catodic printr-un perete poros (diafragmă), iar soluția concentrată de clorură de sodiu care alimentează celula de electroliză se trece întotdeauna întîi prin spațiul anodic și apoi în cel catodic, împiedicîndu-se astfel transferul ionilor OH^- în spațiul anodic;

b) electroliza cu catod de mercur, bazată pe faptul că față de catodul de mercur hidrogenul are o supratensiune mare, ceea ce face ca potențialul său de descărcare să fie mai ridicat decît al sodiului și, în consecință, acesta din urmă se depune la catod cu care formează amalgamul de sodiu:



$$Na^+ + e + Hg \longrightarrow Na \cdot nHg$$

Amalgamul cu un conținut de 1,5% Na curge în cuve de oțel unde reacționează cu apa:



$$Na \cdot nHg + H_2O \longrightarrow NaOH + nHg + 1/2H_2 \text{ (Hg se recirculă)}$$

Astfel se obține o soluție de concentrație 25% NaOH lipsită de NaCl, sau NaClO și $NaClO_3$.

Hidroxizii metalelor alcaline sînt substanțe foarte reactive, avînd, structura prezentată în figura 12.2 și următoarele proprietăți mai importante:

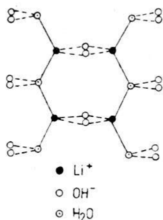
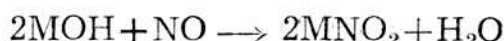


Fig. 12.2. Structura LiOH H_2O în stare solidă.

— se topesc fără descompunere, iar topitura lor atacă majoritatea metalelor, chiar Au și Pt;

— în stare topită KOH, RbOH și CsOH absorb lent O_2 din aer și formează: K_2O_2, KO_2, RbO_2 și CsO_2;

— în stare solidă reacționează cu NO sau cu sulful:

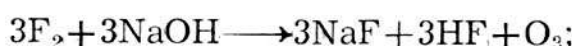


$$2MOH + NO \longrightarrow 2MNO_2 + H_2O$$



$$6NaOH + 4S \xrightarrow{t^\circ} 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

— cu halogenii reacționează în mod diferit: hidroxizii solizi dau cu fluorul, la rece, NaF, HF și ozon



$$3F_2 + 3NaOH \longrightarrow 3NaF + 3HF + O_3;$$

clorul și bromul reacționează la rece cu soluții apoase de hidroxizi alcalini



$$Cl_2 + 2NaOH \longrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

— soluțiile apoase atacă unele metale ca: Zn, Al etc.

— cu CO la temperatură și presiune formează formiați:



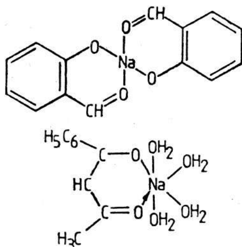
$$NaOH + CO \longrightarrow HCOONa$$

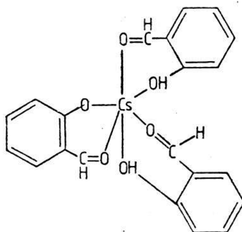
— absorb cu ușurință CO_2, trecînd în carbonați.

Hidroxizii de sodiu și de potasiu sînt cei mai importanți hidroxizi ai metalelor alcaline, avînd numeroase utilizări ca reactivi de laborator și ca produse industriale utilizate la obținerea unor compuși ai acestor metale sau în diferite procese tehnologice ca mercerizarea produselor textile, industria coloranților etc.

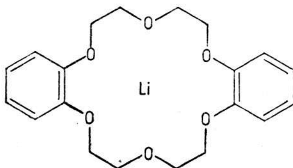
Combinații complexe. Dintre toate metalele, cele alcaline au capacitatea cea mai scăzută de a forma combinații complexe, din cauza configurației electronice stabile de gaz rar a ionilor pe care îi generează precum și din cauza razei mari și a acțiunii polarizante slabe a acestor ioni.

Cifra de coordinație caracteristică este de obicei 4 pentru Li^+, Na^+ și 4 și 6 pentru celelalte metale alcaline. Numai în cazul rubidiului compușii hexacoordinați sînt mai stabili decît cei tetracoordinați. Ionii de litiu au preferință să coordineze molecule mici (H_2O, NH_3, amine, alcooli), însă ceilalți ioni avînd rază mai mare au tendință să coordineze molecule mari: aminoacizi, amine, uree, alcooli, aldehide etc. Se cunosc compuși de formulă MX_4Ph_3PO și MX_5Ph_3PO în care probabil există ionii: $(M(OPPh_3)_4)^+X^-$ unde Ph_3PO=trifenilfosfinoxid, iar $X^-=ClO_4^-$, I^-, NO_3^-. Se cunosc complecși ai acestor ioni cu liganzi organici cu salicilaldehida sau β-dicetonele:





Ionii metalelor alcaline formează o categorie foarte importantă de complecși (criptați) cu liganzi polieteri macrociclici (denumiți eteri *coroană* sau *crown*) cu cicluri formate din 12, 15, 18 atomi, incluzînd 4, 5, 6 sau mai mulți atomi de oxigen coplanari cum ar fi dibenzo-18-coroană-6 cu care se combină în raport molar de 1 : 1:

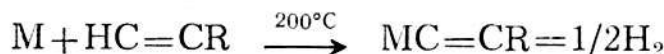


Criptații cu polieteri au importante aplicații în analiza chimică sau în extracția elementelor.

Compuși element-organici. În compușii element organici ai sodiului și potasiului de tip R—M (R=radical alchil sau aril) legătura C—M are caracter predominant ionic. Acești compuși sînt foarte reactivi și puțin solubili. Compușii similari ai litiului sînt mai moderat reactivi și mai solubili (v. și cap. 9). În prezent compușii organo-metalici ai Li ocupă locul doi după cei de Mg în sintezele organice. Alchil derivații litiului se utilizează drept catalizatori stereospecifici în polimerizarea olefinelor, a izoprenului, cu randamente de peste 90%.

Se pot obține prin mai multe metode printre care:

— acțiunea metalului alcalin asupra hidrocarburilor care conțin atomi de hidrogen cu caracter acid:

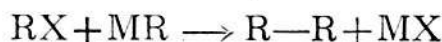


$$M+HC{=}CR \xrightarrow{200°C} MC{=}CR{=}1/2H_2$$

— ca etapă intermediară în sinteze *Würtz* sau *Fitty:*



$$RX+2M \longrightarrow MR+MX$$



$$RX+MR \longrightarrow R{-}R+MX$$

Toți compușii organo-alcalini sînt foarte reactivi față de oxigen și apă, au o stabilitate termică redusă care scade cu creșterea masei moleculare a radicalului hidrocarburii și cu creșterea masei atomice a metalului. Reactivitatea chimică crește în funcție de natura metalului în ordinea: $Li<Na<K<Rb<Cs$.

Metillitiul este un compus tetramer dar, din cauza deficienței accentuate în electroni, unghiul de legătură Li—C—Li este foarte închis (de 68,3°), iar distanța Li—C de 231 pm.

GRUPA II A. BERILIU, MAGNEZIU, CALCIU, STRONȚIU, BARIU, RADIU

13.1. CARACTERISTICI GENERALE

Elementele grupei II A, numite *metale alcalino-teroase*, sînt, după elementele grupei I A, metalele cele mai reactive.

Proprietățile fizice și chimice ale beriliului și în bună parte ale magneziului le detașează de Ca, Sr, Ba care formează o triadă cu proprietăți extrem de asemănătoare.

Potențialele de ionizare (tabelul 13.1) pentru procesul $M - 2e^- \longrightarrow Me^{2+}$ sînt relativ mari la Mg, Ca, Sr, Ba (între 15—9,5 eV) dar ele pot fi ușor compensate prin energia mare de hidratare a ionilor formați sau prin energia de rețea, astfel că se cunosc numeroși compuși ce conțin acești ioni.

Raza metalică este mică la Be (89 pm), mult mai mică față de aceea a litiului, iar raza metalică a magneziului este mult mai mică comparativ cu a sodiului, în conformitate cu scăderea razelor în perioade. Razele ionilor M^{2+}, foarte mică la Be (31 pm), cresc regulat cu Z. Din cauza razei mici și a potențialului de ionizare foarte mare, ionii Be^{2+} nu pot exista liberi sau în soluții. Polarizarea exercitată de ionii Be^{2+} și Mg^{2+} este foarte mare și aceasta explică de ce legăturile acestor elemente sînt predominant covalente. Celelalte metale, Ca, Sr, Ba, apar însă frecvent ca ioni M^{2+} în hidruri, halogenuri, oxizi, hidroxizi.

Potențialul redox pentru procesul $M^{2+}_{aq} + 2e^- \longrightarrow M$ are valoare ceva mai mică la Be (—1,85 V) și valori comparabile la celelalte elemente (între —2,37 și —2,92 V). Rezultă că aceste metale sînt puternic reducătoare.

Deoarece la legăturile metalice participă doi electroni de valență, rețelele metalice ale acestor elemente sînt mai puternice decît ale metalelor alcaline și, din această cauză, punctele de topire și de fierbere sînt mult mai ridicate, iar densitățile și duritățile sînt mai mari decît la elementele grupei I A (tabelul 13.1). Metalele alcalino-teroase prezintă, în toate combinațiile stabile pe care le formează, starea de oxidare +2. Monovalența acestor metale este semnalată în compuși instabili cum sînt: CaH, CaF și CaCl. Numai beriliul și în mai mică măsură magneziul for-

Tabelul 13.1

Proprietăți atomice și fizice ale metalelor grupei II A

Proprietate / Element	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Proprietăți atomice						
Număr atomic	4	12	20	38	56	88
Masă atomică	9,01	24,31	40,08	87,62	137,34	226,04
Configurație electronică	$[He]2s^2$	$[Ne]3s^2$	$[Ar]4s^2$	$[Kr]5s^2$	$[Xe]6s^2$	$[Rn]7s^2$
Stări de oxidare	+2	+2	+2	+2	+2	+2
Raza metalică, după *Pauling*, pm	112	160	197	215	222	246
Raza ionică, după *Pauling*, pm	31	65	99	113	135	140
Raza covalentă, după *Pauling*, pm	106	140	—	—	—	—
Electronegativitate, după *Pauling*,	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9
Energie de ionizare, eV						
$M \rightarrow M^+$	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21	5,28
$M^+ \rightarrow M^{2+}$	18,21	15,03	11,87	10,98	9,95	10,10
$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$	153,9	79,4	51,1	42,98	36,75	34,26
Proprietăți fizice						
Densitate la 20°C, kg/m^3	1960	1750	1550	2600	3 610	4 450
Temperatura de topire, °C	1285	651	851	800	850	960
Temperatura de fierbere, °C	2970	1107	1439	1366	1 696	—
Conductivitate termică la 0°C, $cal \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grd^{-1}$	0,38	0,38	0,30			
Conductivitate electrică, (Hg=1)	10,4	20,4	21,8	3	1,5	
Duritate (Scara *Mohs*)	6—7	2,5—3	2,2—2,5	2	2	
Potențal normal, E°, la 25°C[V] M/M^{2+}	1,85	2,37	2,87	2,89	2,90	2,92
Abundența în natură, %	$6 \cdot 10^{-4}$	1,94	3,4	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-12}$

mează compuși covalenți, iar celelalte metale alcalino-teroase posedă compuși cu caracter predominant ionic.

Beriliul se aseamănă în anumite privințe cu aluminiul:

— valoarea raportului între sarcina și raza ionului este de 6,4 la Be^{2+} și 6 la Al^{3+};

— solubilitatea beriliului ca și a aluminiului în hidroxizi alcalini este apreciabilă;

— reactivitatea redusă față de acizi și în special față de HNO_3;

— hidroxidul de beriliu este amfoter la fel ca cel de aluminiu;

— solubilitatea sau insolubilitatea în apă a acelorași tipuri de compuși. De exemplu azotații, sulfații și halogenurile sînt solubile, iar oxizii, hidroxizii, fosfații etc. sînt insolubili.

Magneziul prezintă și el unele proprietăți diferite de cele ale elementelor acestei grupe, asemănîndu-se în unele privințe cu zincul;

— ionul Mg^{2+} se aseamănă cu ionul Zn^{2+} pe care îl înlocuiește în spineli;

— formează ionul $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ cu structură octaedrică;

— atît magneziul cît și zincul au mare tendință de a forma compuși organo-metalici și compuși covalenți.

Asemănarea între elementele acestei grupe este mult mai accentuată la Ca, Sr, Na, Ra singurele care se încadrează de fapt în denumirea de *metale alcalino-teroase.*

Tendința elementelor grupei II A de a forma combinații complexe este mult mai mare decît la metalele alcaline. În acest sens se distinge beriliul și apoi magneziul.

Evoluția principalelor proprietăți atomice și fizice poate fi urmărită din datele tabelului 13.1. În afară de Be care este dur, celelalte metale ale acestei grupe sînt moi. Conductibilitatea electrică este mare la Be și la Mg și mai mică la celelalte metale. Temperatura de topire și de fierbere, densitatea și duritatea metalelor variază neregulat din cauza structurii lor cristaline diferite.

13.2. STARE NATURALĂ

Metalele alcalino-teroase se găsesc în natură numai sub formă de combinații: silicați, carbonați, sulfați, fosfați etc. Beriliul se găsește în S.U.A., U.R.S.S., Brazilia etc. sub formă de *beril* ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) în mai multe varietăți, dintre care varietățile colorate în verde și albastru se numesc *smaragd* și respectiv *acvamarin* și se folosesc ca pietre semiprețioase. În natură se mai găsesc mineralele *chrysoberil* ($Be(AlO_2)_2$, *fenacit* (Be_2SiO_4) ș.a. Magneziul și calciul sînt cele mai răspîndite elemente din această grupă, în principal ca mineralele: *magnezit* ($MgCO_3$), *dolomit* ($MgCO_3CaCO_3$), *carnalit* ($KClMgCl_2 \cdot 6H_2O$), *cainit* ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), *polihalit* ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) *spinel* ($MgAl_2O_4$), *sare amară* ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), *brucit* — $Mg(OH)_2$.

Calciul se găsește în calcar, piatră de var, marmură, cretă (toate sînt $CaCO_3$), *gips* ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), *anhidrit* ($CaSO_4$), *fluorină* (CaF_2), *apatite* ($Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$ etc. Magneziul și calciul se mai găsesc și în apele naturale sub formă de cloruri, carbonați acizi și sulfați. Stronțiul și bariul se găsesc în natură în cea mai mare cantitate sub formă de sulfați și carbonați: *celestină* ($SrSO_4$), *baritină* ($BaSO_4$), *stronțianit* ($SrCO_3$) și *whiterit* ($BeCO_3$). Se mai găsesc, de asemenea, într-o varietate mare de silicați.

Radiul se găsește în cantități foarte mici în toate minereurile de uraniu. De exemplu *pechblenda* (U_3O_8), cel mai important mineral de uraniu, conține 0,14 g Ra la tonă.

13.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

Procesul de obținere a metalelor alcalino-teroase cuprinde trei etape principale:

1) Prelucrarea minereurilor pentru obținerea unui produs care este supus în continuare unei metode de preparare a metalului. De exemplu, pentru obținerea beriliului se topește mineralul beril, apoi se tratează cu apă și se dizolvă în H_2SO_4 rezultînd $BeSO_4$ și $Al_2(SO_4)_3$. Prin adăugarea de $(NH_4)_2SO_4$ se formează alaunul puțin solubil care precipită și se separă prin filtrare. În filtrat se adaugă amoniac și se formează $Be(OH)_2$ solid care se separă. Hidroxidul de beriliu reprezintă materia primă pentru obținerea metalului ca și a celorlalți compuși de beriliu.

2) Obținerea metalului se realizează prin:

— electroliza topiturilor, de obicei cloruri în amestec cu alte halogenuri alcaline;

— descompunerea termică a unor compuși ca $Sr_3N_2 \longrightarrow 3Sr + N_2$;

— deslocuire; calciul, stronțiul și bariul nu pot fi obținuți din oxizii lor prin reducere cu cărbune, deoarece oxizii lor sînt foarte exotermi și necesită temperaturi înalte pentru reducere, în aceste condiții formîndu-se carburile respective; de aceea se preferă reducerea metalotermică;



$$CaI_2 + 2Na \longrightarrow Ca + 2NaI$$



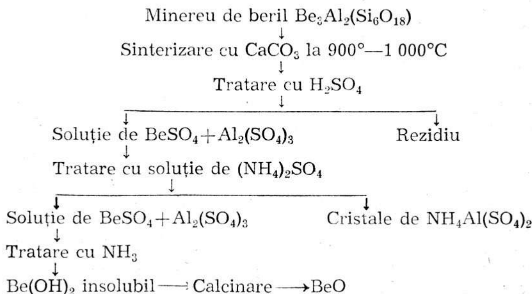
$$3BeO + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 3Be$$

Radiul metalic se poate obține ca amalgam prin electroliza din soluție a unei sări (de obicei cloruri) cu catod de mercur, apoi amalgamul se distilă la 400—700°C în curent de hidrogen.

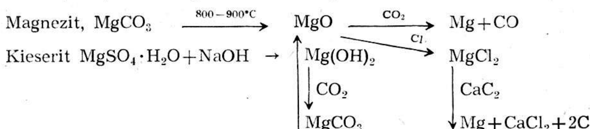
3) Purificarea metalelor obținute prin una din metodele de mai sus se face la Be prin topire zonală, iar la celelalte prin distilare în vid.

Se redau în continuare schemele de obținere a Be, Mg, Ca:

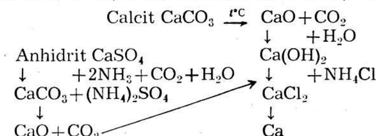
a) Schema procedeului sulfat-calcar de prelucrare a mineralului beril:



b) Obținerea magneziului din magnezit sau kieserit;



c) Schema de obținere a calciului din calcit și anhidrit:



reducere electrolitică în topitură sau dezlocuire metalotermică

13.4. REACȚII ALE ELEMENTELOR

Reactivitatea chimică în grupă crește cu mărirea numărului atomic. Ca, Sr, Ba și Ra au o reactivitate chimică ceva mai mică decît a metalelor alcaline (fig. 13.1).

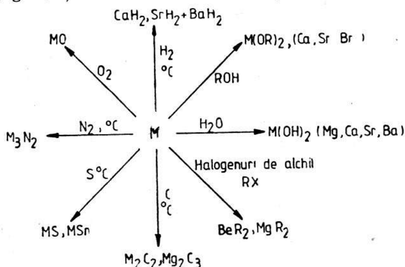


Fig. 13.1. Reactivitatea chimică a metalelor alcalino-pămîntoase.

— Be nu reacționează direct cu H_2; celelalte elemente ale grupei reacționează la temperatură și presiune ridicată, formînd hidruri ionice stabile numai în stare solidă;

— Be și Mg deși au mare afinitate pentru oxigen sînt atacate numai la suprafață la temperatură obișnuită, formînd o peliculă protectoa-

re; Ca, Sr, Ba și Ra se oxidează ușor în aer formînd oxizi de tip MO;

— din cauza afinității față de oxigen, metalele sînt buni dezoxidanți;

— cu halogenii și sulful reacționează la cald;

— cu N_2, P, As, Sb, C, Si reacționează la temperatură mare formînd compușii binari respectivi (Be reacționează cu N_2 la temperatura camerei);

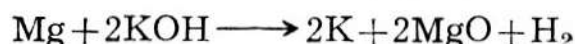
— datorită potențialelor redox negative și mari, metalele din această grupă reacționează cu apa: $M + 2H_2O \longrightarrow M(OH)_2 + H_2$ însă din cauza insolubilității hidroxizilor de Be și Mg care se depun pe suprafața atacată, se împiedică desfășurarea reacției;

— toate metalele acestei grupe reacționează cu alcoolul etilic cu degajare de H_2 și formare de alcoolați;

— Be este singurul metal din grupă care reacționează cu hidroxizii alcalini în soluții concentrate și topitură, iar Mg și Ca reacționează cu hidroxizii alcalini topiți:



$$Be + NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Be(OH)_4] + H_2$$



$$Mg + 2KOH \longrightarrow 2K + 2MgO + H_2$$

— toate elementele acestei grupe reacționează cu acizii minerali, numai Be este pasivizat de HNO_3 concentrat la rece;

— Ca, Sr și Ba se dizolvă în NH_3 lichid obținîndu-se soluții albastre similare celor ale metalelor alcaline.

13.5. UTILIZĂRI

Beriliul metalic ultrapur se folosește la construcția reactoarelor termice nucleare, deoarece prezintă proprietăți bune termice și mecanice, stabilitate mare la coroziune și nu reține neutroni: sticlele cu Be permit trecerea razelor X. La aliajele care conțin Cu, Ni, Mg, Al se adaugă Be, ceea ce contribuie la creșterea durității, rezistenței mecanice, coroziunii și elasticității lor.

Magneziul metalic se mai folosește în sinteza derivaților organomagnezieni, ca dezoxidant și desulfurant în metalurgie.

Magneziul aliat cu aluminiul se folosește foarte mult în industria transporturilor aeriene sau terestre, în industria chimică. Aliajul *electron* ce conține Mg, Al, Zn, Mn, Cu, Si se utilizează, de asemenea, în construcția avioanelor și a unor mașini. Calciul metalic este folosit ca reducător în procesul metalotermic de obținere a unor metale ca: Na, K, Rb, Cs, Fe, Cr, Ti, Zr, Th, U etc. precum și la prepararea unor aliaje care conțin unul sau mai multe din următoarele metale: Be, Mg, Al, Cu, Pb, Bi etc.

Calciul se mai folosește la decarburarea și desulfurarea aliajelor de fier, la eliminarea bismutului din plumb, ca deshidratant al solvenților organici.

Stronțiul metalic se folosește pentru obținerea aliajelor de Mg, Al, Pb, Ni, Cu, Hg etc. Amalgamul de stronțiu este folosit pentru reducerea ionilor trivalenți ai metalelor pămînturilor rare la ioni divalenți.

Izotopii radioactivi ai $^{89}_{38}Sr$ sînt folosiți ca sursă de radiații β și ca trasori în cinetica biologică.

Bariul metalic se folosește la reducerea metalo-termică (a clorurii de americiu sau curium), la prepararea unor aliaje în special de antifricțiune care conțin Pb.

Radiul este folosit ca sursă naturală de radiații γ și α, la obținerea radioelementelor pe care le generează și la sinteza actiniului.

Preparatele de radiu servesc ca fungicide și agenți antiseptici.

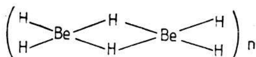
13.6. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Hidruri. Pînă în anul 1950 se cunoșteau numai hidrurile de calciu, stronțiu și bariu care se obțineau direct din elemente. Apoi s-au obținut BeH_2 și MgH_2 pe cale indirectă:



$$2LiH + BeCl_2 \longrightarrow BeH_2 + 2LiCl, \qquad Mg(C_2H_5) \xrightarrow{temp} MgH_2 + 2C_2H_4$$

Hidrura de beriliu are structură de polimer:



Toate aceste hidruri sînt solide, au caracter reducător, ard în aer și reacționează energic cu apa formînd hidrogen și hidroxidul respectiv.

Halogenuri. Halogenurile metalelor grupei II A sînt toate cunoscute și se disting prin următoarele proprietăți:

— sînt compuși ionici, cu excepția celor de beriliu;

— clorurile, bromurile și iodurile sînt solubile în apă;

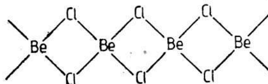
— fluorurile sînt insolubile cu excepția fluorurii de beriliu;

— halogenurile de beriliu și magneziu ai căror hidroxizi sînt mai puțin bazici (mai insolubili) au o tendință pronunțată de a hidroliza în mediu apos;

— halogenurile de beriliu complexează sub forma $[BeX_4]^-$ pentru care stabilitatea variază în ordinea $F \gg Cl > Br > I$;

— halogenurile metalelor grupei II A împreună cu halogenurile metalelor alcaline formează eutectice cu temperaturi de topire relativ scăzute, fiind folosite din această cauză la electroliză pentru obținerea metalelor.

Cele mai importante halogenuri ale acestor metale sînt: $BeCl_2$ care se prezintă în stare solidă cu structură de polimer:



Coordinarea beriliului este tetraedrică dar neregulată, cu unghiuri de 90° și respectiv 98° între Be și Cl.

În stare de vapori molecula de $BeCl_2$ este liniară (hibridizare sp) și nu are moment de dipol. Prin evaporarea soluțiilor apoase formează $[Be(H_2O)_4]Cl_2$ care, prin încălzire puternică, trece în BeO și în $BeCl_2$; la fel se comportă și $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ sau $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Halogenurile se obțin direct din elemente sau la temperatură ridicată prin reacțiile:



$$BeO + Cl_2 + C \longrightarrow BeCl_2 + CO \qquad 2BeO + SCl_4 \longrightarrow 2BeCl_2 + SO_2$$

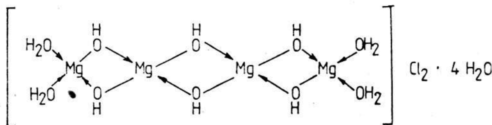
$BeCl_2$ are acțiune catalitică asupra compușilor organici, la fel ca și $AlCl_3$.

$MgCl_2$ se obține din MgO prin tratare cu HCl sau din Mg cu Cl_2.

Clorura de magneziu formează cristalohidrați cu 2, 4, 6 ori 12 molecule de apă din care cel mai important este $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$, fiind un produs natural dar care se obține și industrial din soluțiile reziduale rămase la prelucrarea carnalitului, sau din apa de mare, de unde se extrage în special în ultima vreme.

Prin încălzire, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ trece în cloruri bazice, obținîndu-se la evaporare ca produs solid final MgO.

Dacă într-o soluție concentrată de $MgCl_2$ se adaugă pulbere de MgO se formează în scurt timp o masă dură numită *ciment de magneziu* sau *ciment Sorel* de formulă: $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ și structură:

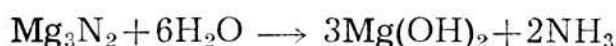


Clorura de magneziu se întrebuințează pentru prepararea cimentului Sorel, la impregnarea țesăturilor pentru a le menține flexibile, la impregnarea lemnului precum și la obținerea magneziului metalic și a compușilor săi.

CaF_2 se găsește în natură și este principala sursă pentru obținerea fluorului și a combinațiilor sale.

$CaCl_2$ este extrem de hidroscopică, folosindu-se pentru uscarea unor gaze și lichide organice, reține amoniacul gazos formînd $CaCl_2 \cdot 8NH_3$, din care cauză nu poate fi folosită pentru uscarea acestui gaz.

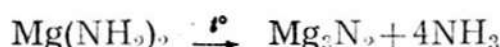
Nitruri. Metalele grupei II A se combină cu azotul doar la încălzire 3—700°C, formînd nitruri solide de tip M_3N_2. Aceste nitruri reacționează repede cu apa:



$$Mg_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

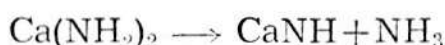
Se pot obține amide ale acestor elemente prin dizolvarea metalelor în NH_3 lichid și evaporarea NH_3, cu excepția $Mg(NH_2)_2$ care se prepară

mai ușor prin trecerea NH_3 gaz printr-o soluție de $MgEt_2$ în eter. La încălzire, amida de Mg trece în nitrură:



$$Mg(NH_2)_2 \xrightarrow{t^\circ} Mg_3N_2 + 4NH_3$$

dar amida de calciu seamănă cu cea de litiu, dînd imidă ca prim produs de descompunere:



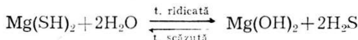
$$Ca(NH_2)_2 \longrightarrow CaNH + NH_3$$

Sulfuri. Beriliul și magneziul ard în vapori de sulf formînd BeS și MgS. Ambele hidrolizează repede:



$$2MgS + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + Mg(SH)_2$$

Hidrosulfura este solubilă după echilibrul:



$$Mg(SH)_2 + 2H_2O \underset{\text{t. scăzută}}{\overset{\text{t. ridicată}}{\rightleftarrows}} Mg(OH)_2 + 2H_2S$$

Sulfurile de Ca, Sr, Ba se prepară prin reducerea sulfaților cu carbon. Ele hidrolizează similar cu MgS. Despre polisulfuri v. cap. 17.

Oxizi și oxocompuși. Compușii cu O_2 ai acestor elemente corespund formulelor MO, MO_2 (cu excepția Be, Mg) și BaO_4. Oxizii MO se cunosc pentru toate elementele, au structură de NaCl cu structură de coordinare 6 : 6 și se obțin prin arderea metalelor în aer sau oxigen sau prin descompunerea termică a carbonaților, azotaților, hidroxizilor etc.

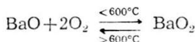
Oxizii, MO, ai acestor metale sînt pulberi albe greu fuzibile și foarte stabile deoarece au călduri de formare mari între — 550 și 700 kJ), reacționează energic cu apa formînd hidroxizii corespunzători. BeO este insolubil în apă, MgO proaspăt preparat reacționează încet cu apa cu formare de $Mg(OH)_2$, BeO este amfoter, iar ceilalți oxizi sînt bazici, bazicitatea crescînd de la MgO la RaO. Oxidul de magneziu reacționează în topitură cu oxizii unor elemente trivalente ca Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 etc. formînd spineli de formulă MgM_2O_4.

Oxizii de Ca, Sr, Ba reacționează cu sulful formînd sulfuri. Toți oxizii, MO, reacționează cu halogenii formînd halogenuri (BeO reacționează numai cu F_2 și Cl_2), iar cu B, C, Si în exces formează boruri, carburi și siliciuri.

Prin încălzire în aer CaO, SrO, BaO trec în peroxizi MO_2. Peroxizii CaO_2, SrO_2 și BaO_2 se mai obțin și prin acțiunea apei oxigenate asupra hidroxizilor sau prin alte metode:



$$M(OH)_2 + H_2O_2 + 6H_2O \longrightarrow MO_2 \cdot 8H_2O$$



$$BaO + 2O_2 \underset{>600^\circ C}{\overset{<600^\circ C}{\rightleftarrows}} BaO_2$$

Stabilitatea peroxizilor crește o dată cu creșterea electropozitivității metalului. Cel mai important peroxid este BaO_2 care se prezintă ca

o pulbere albă, stabilă la temperatura camerei și insolubilă în apă. Acizii diluați și chiar CO_2 cu H_2O descompun peroxizii:



$$MO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MSO_4 + H_2O_2$$



$$MO_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow MCO_3 + H_2O_2$$

Peroxizii acestor metale au acțiune oxidantă asupra unor săruri de Fe(II), As(III), Sn(II) etc. și reducătoare asupra sărurilor metalelor nobile etc.

Prin acțiunea apei oxigenate calde asupra octahidraților $MO_2 \cdot 8H_2O$ se obțin produși ce conțin 8—9% superoxizi MO_4 galbeni. Superoxizii sînt compuși stabili termic; cel de bariu, considerat ca produs de adiție al oxigenului la BaO_2, se descompune pe la 800°C.

Hidroxizii de Be și Mg se obțin din sărurile solubile și hidroxizii alcalini, iar cei de Ca, Sr și Ba din metal și apă.

Toți acești hidroxizi sînt substanțe solide albe. $Be(OH)_2$ și $Mg(OH)_2$ sînt insolubili în apă, iar ceilalți hidroxizi au o solubilitate care sporește pe măsura creșterii numărului atomic al elementului respectiv. $Be(OH)_2$ servește drept materie primă pentru toți ceilalți compuși ai beriliului (fig. 13.2). $Be(OH)_2$ este amfoter, $Mg(OH)_2$ slab bazic, iar restul hidroxizilor sînt puternic bazici. $Ba(OH)_2$ este, după hidroxizii alcalini, baza cea mai tare.

Oxosăruri. Sărurile elementelor grupei II A cu acidul carbonic sînt importante și interesante. Trecerea CO_2 gazos printr-o soluție de hidroxid $M(OH)_2$ conduce la carbonați simpli (MCO_3) în cazul Ca, Sr, Ba.

Sărurile de magneziu tratate similar conduc la carbonați bazici $Mg(OH)_2 \cdot (MgCO_3)_4 \cdot XH_2O$ unde $X=4$ sau 5, depinzînd de temperatura și de condițiile de precipitare.

Adăugarea unei soluții de carbonat alcalin la o soluție a unei sări de beriliu conduce la carbonați bazici cu compoziție nedeterminată.

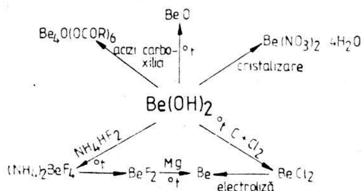
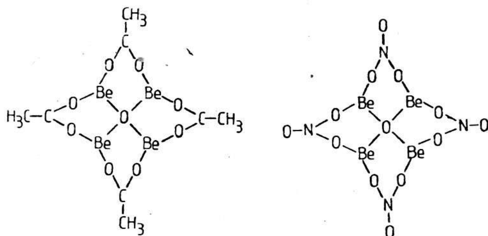


Fig. 13.2. Compuși care se pot obține din $Be(OH)_2$.

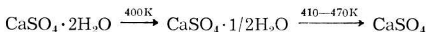
Carbonații simpli sînt cristalizați în sistem hexagonal cînd raza cationului este cuprinsă între 78—100 pm și în sistem rombic dacă M^{2+} se situează între 100 și 143 pm. Deoarece Ca^{2+} are $r=99$ pm, există $CaCO_3$ hexagonal (calcita) și $CaCO_3$ rombic (aragonita). (Despre bicarbonați v. cap. 15).

Deosebit de interesant este faptul că acetatul oxidului de beriliu ca și nitratul de beriliu au formule și structuri similare: $Be_4O(NO_3)_6$ și $Be_4O(CH_3COO)_6$ în care un atom de oxigen este înconjurat tetraedric de patru atomi de beriliu de care sînt legate celelalte grupări.



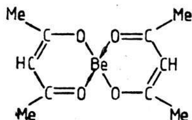
Nitratul de beriliu se prepară prin dizolvarea $BeCl_2$ în amestec de acetat de etil cu N_2O_4. Se formează inițial cristale galben-pai de $Be(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4$ care se descompun în vacuum, la încălzire dînd inițial $Be(NO_3)_2$ care trece apoi în $Be_4O(NO_3)_6$ volatil. Se cunosc toți sulfații tip MSO_4. Solubilitatea lor crește de la $BaSO_4$, cel mai insolubil, la $BeSO_4$ solubil.

Sulfații de Ba și Sr sînt anhidri, dar cel de Ca se prezintă și ca dihidrat (gips) și ca semihidrat, funcție de temperatură.



$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{400K} CaSO_4 \cdot 1/2H_2O \xrightarrow{410-470K} CaSO_4$$

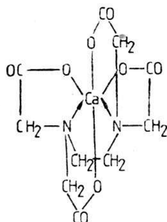
Combinații complexe. Ionii metalelor alcalino-teroase prezintă o slabă tendință de a forma combinații complexe, ca urmare a configurației lor electronice de gaz rar și a slabei lor tendințe de polarizare. Beriliul și, în mai mică măsură, magneziul, ca urmare a acțiunii polarizante mai mari a ionilor respectivi și deci a caracterului mai covalent al legăturilor, formează totuși un număr mai mare de combinații complexe. Beriliul are preferință de a se complexa cu liganzi ce conțin atomi de oxigen donori și mai puțin cu cei care conțin azot. Cei mai stabili complecși ai beriliului sînt cei de tip chelatic, cu β-dicetone, sau cu esterii β-dicetonelor etc., preparați prin dizolvarea $Be(OH)_2$ în acid acetic diluat și tratat cu soluție de acetilacetonă.



Hidroxidul de beriliu formează cu acizii carboxilici complecși, corespunzînd formulei generale $Be_4O(OOCR)_6$, solubili în solvenți nepolari dar și în unii solvenți polari.

Magneziul are preferință de complexare cu liganzi care conțin ca atomi donori și oxigenul. El intră ca atom central în structura clorofilei, ftalocianinei etc.

Ionii Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, în soluții apoase, formează chelați sau complecși interni cu etilendiamina, ortofenantrolina, acizi aminodiacetici, nitrilotriacetic, etilendiaminotetraacetic etc. În soluții apoase, ionii Mg^{2+} și Ca^{2+}, formează chelați, dintre care cel mai important este cel cu EDTA, de formulă $M(EDTA)_2$, care are aplicații la determinarea cantitativă a acestor ioni.



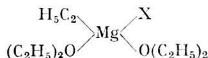
Halogenurile de Mg^{2+} și de Ca^{2+} absorb NH_3 sau amine formînd complecși hexacoordinați, $[M(NH_3)_6]X_2$.

Deosebit de importanți sînt complecșii Mg^{2+} în sisteme cu tetrapirol. Dintre derivații de acest tip se remarcă clorofila și compușii săi înrudiți.

Se cunosc numeroși complecși ai acestor cationi cu aminoacizi și peptide, de importanță biologică deosebită.

Compuși element-organici. Cei mai importanți compuși element-organici sînt compușii organo-magnezieni care pot fi: 1) micști — RMgX (X=halogen), cunoscuți sub denumirea de *compuși* sau *reactivi Grignard* și 2) dialchil sau diaril-magneziu (R_2Mg). Compușii organo-metalici ai elementelor din această grupă se obțin prin metodele generale prezentate în cap. 9. În mod obișnuit RMgX se obțin prin tratarea halogenurilor organice cu exces de magneziu metalic, într-un solvent donor: eter, sau tetrahidrofuran.

Compușii R_2Be sînt substanțe lichide sau solide cu o mare reactivitate: se aprind spontan în aer și sînt puternic hidrolizați. Compușii organo-metalici ai Ca, Sr și Ba sînt de mică importanță. Reactivii *Grignard* sînt foarte utilizați în sinteza organică din cauza ușurinței cu care se obțin și a reactivității lor moderate comparativ cu alți compuși element-organici. Compuși nesolvatați cu formula RMgX nu au putut fi obținuți. Prin evaporarea soluțiilor eterice se obțin cristale de dieterați — $RMgX \cdot 2O(C_2H_5)_2$ unde Mg este tetracoordinat.



Soluțiile eterice conduc curentul electric, de aceea se pare că există ionii R^- și MgX^+, fapt confirmat și de modelul ionic prin care se explică bine reacțiile lor în chimia organică.

Compuși alchil-beriliu sau alchil-magneziu $(CH_3)_2Be$ și $(C_2H_5)_2Mg$ au structura dimeră sau polimeră în lanț, cu grupele CH_3 și C_2H_5 în punte angajate în legături pe trei centre (v. cap. 9).

În reacția directă dintre vaporii de ciclopentadienă și magneziul încălzit se obține diciclopentadienil magneziu — $Mg(\pi{-}C_5H_5)_2$, compus ionic cristalin cu structură „sandwich".

Beriliul, care posedă aproximativ același raport dintre sarcina electrică și raza ca și aluminiul, va forma alchili dimerizați cu grupări alchil în punte, cu excepția dimetilberiliului care este polimerizat. În $(Me_2Be)_n$ unghiul Be—C—Be este mai închis — 66° — iar legătura Be—O de 195 pm mai lungă decît suma razelor covalente ale Be (91 pm) și carbonului (77 pm), ceea ce lasă să presupunem că la legătură nu participă integral doi electroni, ci mai puțin.

Dacă la magneziu se mai întîlnesc legăturile în punte, alchilii de Zn, Cd, Hg, cum ar fi compușii cu metil, sînt monomeri, populația electronică periferică permițînd stabilizarea moleculelor.

Capitolul 14

GRUPA III A. BOR, ALUMINIU, GALIU, INDIU, TALIU

14.1. CARACTERISTICI GENERALE

Bor, aluminiu, galiu, indiu, taliu sînt elementele ce compun grupa III A din sistemul periodic, posedînd toate configurația electronică ns^2p^1. Prin proprietățile sale și ale compușilor, borul se detașează mult de restul elementelor. Borul este semiconductor în stare elementară, asemănîndu-se cu siliciul, iar comportarea sa chimică este aceea a unui nemetal tipic, spre deosebire de celelalte elemente din grupă care, în stare elementară au caracter metalic, dar combinațiile acestora au proprietăți intermediare între nemetale și metale accentuîndu-se această tendință de la Al la In. Ultimul element din grupă, taliul, este un metal tipic.

Potențialul de ionizare de ordinul I prezintă valori mari la bor (8,296 eV), iar potențialele de ordinul II sau III sînt și mai mari (tabelul 14.1). Cum astfel de energii nu pot fi compensate prin legături ionice și prin hidratarea ionilor, rezultă explicația inexistenței ionilor B^{3+} în soluții apoase. Borul va forma deci numai legături covalente. Începînd cu aluminiul, potențialele de ionizare III pot fi compensate de energiile de hidratare și de rețea, astfel că aceste elemente pot forma ionii M^{3+}.

Razele atomice sînt destul de mari la Ga, In și Tl față de Al și B, ceea ce va permite ca elementele enumerate întîi să posede caracter metalic mai pronunțat.

Raza ionică (M^{3+}) are valoare foarte mică la Al^{3+} (50 pm) și destul de mare la Tl^{3+} (95 pm). Ionii de aluminiu vor dezvolta un cîmp foarte puternic și nu vor putea exista ca atare în soluții, ci numai coordinați cu molecule de apă. De aceea este corect să se scrie $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ în loc de Al^{3+}, pentru că aceasta este existența reală în soluții apoase a ionilor de aluminiu.

Potențialele redox scot în evidență un caracter puternic reducător al aluminiului și descreșterea acestei proprietăți în grupă de la Al la Tl. Dintre speciile taliului: Tl, Tl^+ și Tl^{3+} reducătorul cel mai puternic este Tl^+ (pentru reacția $Tl^+ = Tl^{3+} + 2e^-$ s-a determinat $E° = —1,28$ V).

Tabelul 14.1

Proprietăţi atomice şi fizice ale elementelor grupei III A

Proprietăţi \ Elemente	B	Al	Ga	In	Tl
		Proprietăţi atomice			
Configuraţia electronică	$[He]2s^22p^1$	$[Ne]3s^23p^1$	$[Ar]4s^23d^{10}4p^1$	$[Kr]5s^24d^{10}5p^1$	$[Xe]6s^25d^{10}4f^{14}6p^1$
Potenţial de ionizare, eV					
I	8,30	5,98	6,00	5,79	6,11
II	25,15	18,82	20,43	18,79	20,32
III	37,92	28,44	30,60	27,90	29,70
Raza ionică, M^{3+}, pm	—	50	62	81	91
Raza metalică, pm	88	143	122	162	171
Raza covalentă, pm	82	118	126	144	148
		Proprietăţi fizice			
Punct topire, °C	2300	660	29,8	154	449
Punct fierbere, °C	2550	2500	2070	2100	1300
ΔH_{topire} kJ·mol^{-1}	10,88	5,60	3,26	3,26	4,31
$\Delta H_{fierbere}$ kJ·mol^{-1}	—	284	267	233	167
$\Delta H_{hidratare}$ M^{3+}, kJ·mol^{-1}	—	—4616	—4641	—4064	—4139
$E°$, M^{3+}/M	—0,87	—1,66	—0,53	—0,342	—0,72
Duritate (Mohs)	9,3	2,6	1,2—1,5	1,1—1,2	1,5

Borul prezintă 3 forme cristaline cunoscute, dar există modificaţii încă imperfect studiate. Borul cristalin, indiferent de formă, se caracterizează prin existenţa icosaedrelor B_{12} (fig. 14.1).

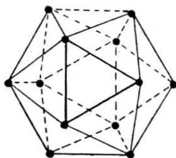


Fig. 14.1. Icosaedru de bor.

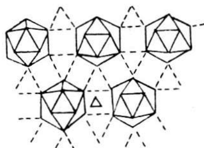


Fig. 14.2. Bor romboedric, legături Δ.

Borul β-romboedric se obţine doar prin cristalizarea borului topit. Este format tot din icosaedri B_{12} legaţi între ei prin atomi de bor, dar mai complicat ca în forma α (fig. 14.2). Borul are duritate foarte mare, 9,2. Este foarte inert chimic. Nu se dizolvă fără modificaţii chimice în nici un solvent. În HNO_3 fierbinte se dizolvă extrem de greu şi numai

dacă borul se prezintă ca pulbere. Ceilalţi agenţi oxidanţi nu-l atacă decît extrem de lent sau deloc.

Aluminiul, galiul, indiul şi taliul prezintă *structuri metalice*. Sînt elemente cu aspect metalic, albe cenuşii (numai aluminiul este alb argintiu), bune conducătoare de electricitate (mai ales aluminiul, 65% din conductibilitatea cuprului). Sînt metale moi. Aluminiul are un punct de topire scăzut în comparaţie cu celelalte elemente din grupă (v. tabelul 14.1). Aluminiul este puternic electropozitiv, dar faţă de agenţii atmosferici este rezistent datorită formării unui film de oxid protector. Acizii îl atacă dacă sînt diluaţi. Reacţionează repede cu hidroxizii alcalini la cald, cu halogenii sau alte nemetale. Aceste proprietăţi le prezintă şi celelalte metale din grupă, doar taliul este pasivat de H_2SO_4 şi HNO_3 din cauza sărurilor de Tl (I) greu solubile.

14.2. STARE NATURALĂ

Aluminiul ocupă locul al III-lea în litosferă 7,5% (după oxigen şi siliciu), fiind cel mai răspîndit metal. În natură apare numai sub formă de combinaţii, mai ales cu oxigenul, principalul minereu fiind *bauxita* care conţine mineralul *bohemit* AlO(OH). Importanţă prezintă şi *criolita naturală* — $Na_3[AlF_6]$. În ţara noastră sînt cunoscute zăcăminte de bauxită în munţii Pădurea Craiului, în munţii Bihorului şi în regiunea Ohaba—Ponor, pe versantul sud-vestic al munţilor Sebeşului.

Borul este puţin răspîndit în natură (0,0014%). Cel mai cunoscut mineral este *turmalina*, un alumo-silicat complex. Se mai găseşte în natură combinat ca *borax* — $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, *borocalcita* — $CaB_4O_7 \cdot 3H_2O$ şi *colemanita* — $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$. România nu posedă zăcăminte de bor.

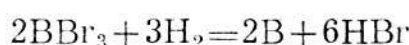
Galiul, indiul şi taliul sînt elemente rare şi disperse (10^{-4}—10^{-5}% g). Printre mineralele mai importante se menţionează: *gallit* — $CuGaS_2$, *germanit* — $Cu_3(GeFe)S_4$ ce conţine 0,1—1,7% galiu, *borandit* — $TlAsS_2$ şi *crookesit* — $Tl(AsSb)_3S_5$. Urme de galiu (sub 1%) şi indiu se găsesc în zăcămintele de Al şi Zn.

14.3. OBŢINEREA ELEMENTELOR

Borul foarte pur este dificil de preparat din cauza punctului său de topire foarte ridicat şi datorită faptului că borul lichid este extrem de reactiv, combinîndu-se cu materialul din care este confecţionat vasul de reacţie. De o puritate slabă 95—98% şi în stare amorfă poate fi obţinut prin reducerea B_2O_3 cu magneziu, urmată de o spălare energică cu alcalii, şi apoi cu acizii clorhidric şi fluorhidric.

Borul cristalin (β-romboedric), foarte pur (aproape 100%), a putut fi preparat prin descompunerea termică (piroliza) BI_3 la 800—1000°C pe un filament de tantal. Modificaţia polimorfă tetragonală se poate obţine

prin trecerea vaporilor foarte puri de BBr_3 printr-un curent de hidrogen, pe foi de tantal sau wolfram:



$$2BBr_3+3H_2=2B+6HBr$$

Aluminiul se obține industrial prin electroliza Al_2O_3 dizolvat în criolit topit. Procedeul cuprinde două etape:

1) Prepararea aluminei Al_2O_3 (Oradea și Tulcea). Bauxita ce conține în principal AlO(OH) se solubilizează cu NaOH 30—35% sub presiune (5—7 atm) la 160°—170°C, trecîndu-se în hidroxoaluminat de sodiu:

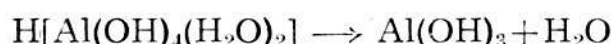


$$2AlO(OH)+2NaOH+6H_2O \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$$

A doua fază este diluarea cu apă a leșiei obținute și însămînțarea cu amorsă de cristale mici de $Al(OH)_3$ cînd precipită $Al(OH)_3$:

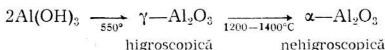


$$Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]+H_2O \longrightarrow H[Al(OH)_4(OH_2)_2]+NaOH$$



$$H[Al(OH)_4(H_2O)_2] \longrightarrow Al(OH)_3+H_2O$$

După filtrare, cristalele se supun unui proces de calcinare în cuptoarele rotative la 1200—1400°C, în vederea deshidratării $Al(OH)_3$ și obținerea aluminei:



$$2Al(OH)_3 \xrightarrow[550°]{} \gamma\text{—}Al_2O_3 \xrightarrow[1200-1400°C]{} \alpha\text{—}Al_2O_3$$

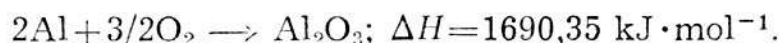
higroscopică nehigroscopică

2) Electroliza Al_2O_3 în criolit topit (Slatina). Indiferent de procesul prin care a fost obținută, alumina se dizolvă în criolita topită și se supune acțiunii unui curent electric continuu la 950—960°C, fiind descompusă în Al și oxigen. La catod (care este chiar cuva de electroliză) se depune Al care la temperatura de lucru va fi topit, iar la anodul de grafit de deasupra băii se degajă oxigenul, care se va combina cu carbonul formînd $CO+CO_2$.

Galiul, indiul și taliul se obțin obișnuit, prin electroliza soluțiilor apoase ale sărurilor lor ($Ga(OH)_3$ în KOH pentru galiu, soluții sulfurice pentru indiu sau electroliza percloratului pentru taliu).

14.4. REACȚII ALE ELEMENTELOR

Întrucît *aluminiul* are o conductibilitate foarte bună, o sîrmă de Al nu arde, neatingîndu-se temperatura de aprindere (mai mare ca cea de topire). Dar, o foiță de aluminiu, și, mai ales pulberea de aluminiu, ard cu flacără vie, cu degajare violentă de căldură.



$$2Al+3/2O_2 \longrightarrow Al_2O_3;\ \Delta H=1690{,}35\ kJ\cdot mol^{-1}.$$

Căldura foarte mare de formare a trioxidului de aluminiu face ca pulberea de aluminiu să fie folosită ca agent reducător a oxizilor metalici ai Mn, Cr, V, Ti, Fe etc. (aluminotermie).

În aer, aluminiul se acoperă destul de repede cu o peliculă foarte subţire (de ordinul a 30—50 microni) de oxid. Din această cauză el pare puţin activ. Nu reacţionează cu apa (deşi $E^\circ = -1{,}67$ V). Amalgamarea aluminiului împiedică oxidarea şi, de aceea, amalgamele de aluminiu se folosesc ca agenţi reducători chiar şi în soluţie neutră. Clorura de sodiu atacă în timp aluminiul, din care cauză vasele de aluminiu trebuie folosite cu prudenţă, pe termen limitat. Este dizolvat de alcalii cu formare de hidroxo-aluminat: $[Al(OH)_4]^-$ sau $[Al(OH)_4 \cdot (H_2O)_2]^-$.

Galiul, indiul şi taliul se aseamănă cu aluminiul. Sînt stabili la aer uscat. Se dizolvă în hidroxizi alcalini. Ga se pasivizează în HNO_3. În HCl şi H_2SO_4 taliul nu se dizolvă, deoarece formează săruri insolubile care rămîn la suprafaţa metalului. Chimia galiului şi oarecum a indiului se aseamănă cu aceea a aluminiului. Se combină cu halogenii, sulful, azotul şi fosforul, mai ales la temperaturi ridicate.

Borul amorf însă reacţionează la cald ca reducător energic, descompunînd apa cu formare de $B(OH)_3$ şi H_2, reducînd oxizii metalici la metal, el trecînd în B_2O_3.

Configuraţia electronică a acestor elemente favorizează chimia stării de oxidare +3. Hibridizarea trigonală este caracteristică tuturor elementelor, chiar şi borului. Borul însă mai formează şi compuşi cu caracter aromatic. Hibridizarea sp^3, deci simetria tetraedrică, este de asemenea o caracteristică mai pronunţată la bor. Celelalte elemente avînd şi orbitali *d* liberi vor prefera, mai ales în complecşi, simetria octaedrică. Excepţie face taliul, la care electronii din orbitalul *s*, mai inerţi, fac să se obţină tot compuşi tetraedrici. Legăturile formate de bor sînt, în general, mai puternice decît cele de aluminiu, după cum rezultă din datele prezentate în tabelul 14.2, şi aceasta explică multe deosebiri între chimia borului şi cea a aluminiului.

Electroni inerţi. Perechea de electroni cuplaţi din orbitalul *s* este ceva mai stabilă, sînt mai greu excitaţi comparativ cu electronul din *p*, de aceea ei se mai numesc „electroni inerţi". Această caracteristică se intensifică atît de mult la taliu, încît acest element manifestă ambele stări de valenţă +1 şi +3, cele mai stabile combinaţii fiind însă cele

Tabelul 14.2

Energia legăturilor borului şi aluminiului

Legătura	$E_{leg.}$	Legătura	$E_{leg.}$
B—B	301	Al—H	(272)
B—H	(386)*	Al—C	(251)
B—C	373	Al—F	(582)
B—F	645	Al—Cl	(419)
B—Cl	444		
B—O	523		

* Valorile în paranteze sînt estimate.

ale Tl (I). Aceste considerații privind „electronii inerți“ nu sînt valabile la celelalte elemente, deoarece formarea de trei covalențe prin hibridizare sp^2 este un proces suficient de exoterm pentru a fi predominant în comportarea lor.

Deficiența în electroni. În combinațiile sale tricovalente, octetul borului rămîne incomplet: numai 6 electroni în 3 orbitali hibrizi sp^2, în timp ce al 4-lea orbital —$2p$ — al ultimului strat rămîne vacant. Tendința compușilor borului (și parțial ai aluminiului) de a-și ocupa orbitalul liber este foarte mare și poate fi satisfăcută pe una din următoarele căi:

— *Prin formarea unei duble legături* π ($p\pi$—$p\pi$) între atomul central și electronii neparticipanți ai unui atom legat de acesta. Borul este singurul element din grupă care formează duble legături și pe această bază se poate explica stabilitatea unor combinații monomere cu oxigenul, azotul sau halogenii, cum ar fi $B(OH)_3$, BF_3 sau BCl_3. O pereche de electroni neparticipanți ai oxigenului sau halogenului va forma o legătură dublă cu borul, iar electronii π ai acestei legături devin delocalizați și distribuiți uniform într-un orbital molecular extins, comun pe toate cele trei legături B—X, conducînd la structuri de rezonanță stabile.

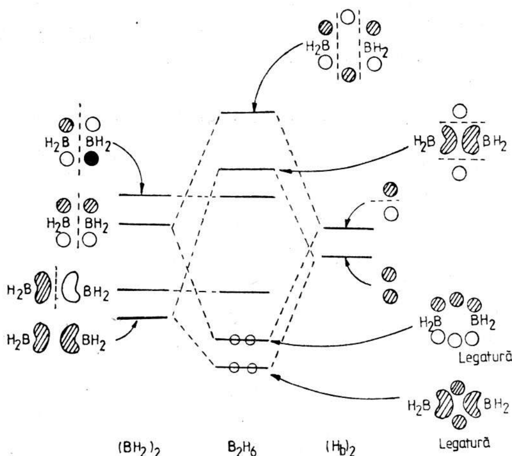


Fig. 14.3. Orbitali moleculari pentru diboran cu indicarea simetriei OAL și OAAL.

— *Prin legături pe trei centre* (bielectronice-tricentrice) la B, Al, Ga sau pe mai multe centre la B (bielectronice, policentrice) unde 2 electroni participă la legarea mai multor nuclee, ca în moleculele de B_2H_6, Al_2Cl_6, Ga_2Cl_6 etc. Legăturile acestea sînt mai slabe decît covalențele obișnuite, dar fac ca în locul compușilor monomeri BH_3, $AlCl_3$, $GaCl_3$ instabili, să se formeze dimerii stabili.

O schemă a OM pentru diboran cu indicarea simetriei OAL și OAAL în interpretarea conceptului HOMO/LUMO este redată în figura 14.3.

— *Prin complexare cu donori de electroni*. Bazele *Lewis* ca aminele, fosfinele, eterii, sulfurile, formează complecși cu halogenurile de bor (BX_3), în rapoarte molare 1 : 1, de exemplu $(CH_3)_3NBCl_3$, $(CH_3)_3PBH_3$, $(C_2H_5)_2OBF_3$, $(C_2H_5)_2SB(CH_3)_3$. Borul își completează octetul și prin formare de anioni ca $[BF_4]^-$; $[BH_4]^-$; $[HB(OR)_3]^-$ sau $[B(C_6H_5)_4]^-$, precum și prin formare de chelați cu simetrie apropiată de cea tetraedrică (sigur neplanară).

Chimia borului are multe asemănări cu aceea a siliciului (similitudine digonală la fel cu cea dintre Li și Mg, Be și Al) și anume:

— acizii borici și silicici sînt similari;

— hidrurile de bor și de siliciu sînt volatile, se aprind spontan și hidrolizează intens;

— halogenurile de bor (BF_3) hidrolizează dînd acid boric, ca și cele de siliciu care formează acid silicic;

— oxizii B_2O_3 și SiO_2 sînt similari în ce privește caracterul acid: dizolvă oxizi metalici cu formare de borați și silicați, întîmpină dificultăți la cristalizare formînd de preferință sticle.

14.5. CHIMIA SOLUȚIILOR APOASE

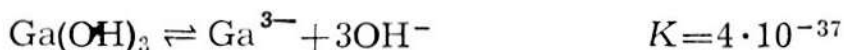
Hidroxidul de aluminiu și galiu au caracter amfoter:



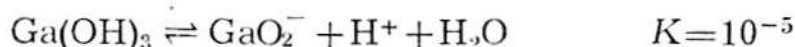
$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + OH^- \qquad K = 5 \cdot 10^{-33}$$



$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons AlO_2^- + H^+ + H_2O \qquad K = 4 \cdot 10^{-13}$$



$$Ga(OH)_3 \rightleftharpoons Ga^{3-} + 3OH^- \qquad K = 4 \cdot 10^{-37}$$



$$Ga(OH)_3 \rightleftharpoons GaO_2^- + H^+ + H_2O \qquad K = 10^{-5}$$

Se presupune că aluminații și galații în soluții apoase au specii tetra și hexacoordinate cu $[M(OH)_4]^-$ sau $[M(OH)_4(H_2O)_2]^-$. Oxizii și hidroxizii de indiu și taliu nu sînt amfoteri, ci bazici. Hidroxidul de taliu TlOH se aseamănă foarte bine cu hidroxizii metalelor alcaline.

Ionii M^{3+} există în apă ca ioni octaedrici $[M(H_2O)_6]^{3+}$ și sînt acizi slabi de tăria acizilor formic și acetic. Pentru reacția $[M(H_2O_6]^{3+} \rightarrow [M(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$ se cunosc constantele de echilibru: $K_a(Al) = 1,12 \cdot 10^{-5}$, $K_a(In) = 2 \cdot 10^{-4}$. Sărurile acizilor slabi — sulfurile, carbonații, cianurile, acetații etc. — ale acestor elemente nu pot exista în soluții apoase sau în contact cu apa, deoarece sînt total hidrolizate.

Se cunosc halogenocomplecși atît ai Ga, In cît și ai Tl (III) de forma $[MeX_4]^-$, care se formează din săruri ale elementelor cu ioni halogenură în mediu puternic acid.

14.6. UTILIZĂRI

Borul se utilizează în tehnica nucleară ca absorbant de neutroni și ca element de aliere pentru oțelurile utilizate în industria nucleară și în metalurgie.

Galiul, indiul, taliul, deși rare, au importante aplicații practice atît ca metale cît și ca aliaje sau combinații: galiul se utilizează mult la confecționarea termometrelor. Se întrebuințează la aliaje dentare (Ga, In), aparate electrice de măsură (In), pompe de vid (Ga, In), oglinzi reflectoare (In), lămpi cu raze ultraviolete (Ga), catalizatori (Ga, In).

Aluminiul își depășește fără îndoială congenerii săi în ce privește utilizările practice. Aproape nu există domeniu al tehnicii care să nu folosească aluminiu fie ca metal, fie ca aliaj (industria constructoare de mașini, aviație, auto, căi ferate, nave, construcții mecanice, transport, industria electrotehnică, metalurgie, construcții, arhitectură, bunuri de larg consum). Industria chimică utilizează cantități mari de aluminiu în construirea vaselor pentru depozitare și transport, conducte, pompe, schimbătoare de căldură, diferite utilaje pentru distilare, extracție, filtrare, centrifugare etc.

14.7. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Boruri metalice. Cu metalele, borul formează boruri. Excepție fac Ag, Zn, Sn, Pb.

Borurile se pot prepara industrial prin mai multe căi:

— *electroliza boraților topiți;*

— *reducerea oxizilor metalici* cu amestec de carbon și carbură de bor;

— *combinarea directă* a elementelor.

În ultimul timp s-au impus ca avantajoase metodele de electroliză ale oxizilor metalici împreună cu halogenuri, în B_2O_3 topit.

Principalele proprietăți ale borurilor sînt:

Stabilitate termică foarte mare (pînă la 3 000°C) și duritate excepțională (tabelul 14.3). De exemplu carbura de bor (B_4C) zgîrîie diamantul,

Tabelul 14.3

Proprietăți ale unor boruri metalice

TiB_2	$d=9$	YB_2	T_t 2100°C	CrB_2	T_t 1850°C
ZrB	T_t 2995°C	NbB_2	T_t 3000°C	MoB_2	T_t 2250°C
ZrB_2	$d=9$	TaB_2	T_t 3000°C	WB	T_t 2830°C

fiind cel mai dur compus cunoscut (este formată din catene de 3 atomi de carbon și din icosaedre B_{12} identice cu cele din borul elementar).

Conductibilitate metalică. Unele boruri: TiB_2 și ZrB_2 au conductibilități termice și electrice de zece ori mai mari decît metalele însăși.

Sînt aproape *inerte la acizi neoxidanți* și în aer au stabilitate mai mare decît metalele însăși.

Sînt *atacate de agenții oxidanți* puternici și sînt rapid descompuse de alcalii sau peroxizi topiți.

Se utilizează la prelucrarea mecanică a materialelor foarte dure și în domenii speciale (cercetări spațiale, spre exemplu).

Hidruri. Borul formează cu hidrogenul mai multe hidruri binare denumite *borani* (tabelul 14.4). Aluminiul formează unele hidruri polimere, dar și AlH_3 (Al_2H_6 nu există încă cu certitudine). De la celelalte elemente din grupă nu se cunosc hidruri binare, monomere. In și Tl formează polimeri $(InH_3)_n$, $(TlH_3)_n$ și respectiv $(TlH_3)_n$.

Metode de obținere. Pentru obținerea boranilor Alfred Stock a folosit borura de magneziu MgB_2 și HCl diluat, lucrînd în vid, deoarece boranii sînt sensibili la umiditate și la oxigen. În acest mod, din cauza

Tabelul 14.4

Unele proprietăți ale boranilor

Formula	Numele	T_t [°C]	T_f [°C]	Reacția cu aerul la 25°C	Stabilitatea termică	Reacția cu apa
B_2H_6	Diboran	—165,6	—92,5	Inflamabil spontan	Stabil 25°C	Hidrolizează imediat
B_4H_{10}	Tetraboran 10	—120	18	Neinflamabil (pur)	Se descompune rapid 25°C	Hidrolizează în 24 ore
B_5H_9	Pentaboran 9	— 46,6	48	Inflamabil spontan	Stabil 25°C Ușoară descompunere la 150°C	Hidrolizează numai la încălzire
B_5H_{11}	Pentaboran 11	—123	63	Inflamabil spontan	Se descompune foarte rapid la 25°C	Hidrolizează rapid
C_6H_{10}	Hexa boran 10	— 62,3	—	Stabil	Descompunere lentă 25°C	Hidrolizează numai la încălzire
C_6H_{12}	Hexaboran 12	— 82,3	80—90	—	Lichid, se descompune rapid	Hidrolizează cantitativ dînd H_2, B_4H_{10}, $B(OH)_3$
$C_{10}H_{14}$	Decaboran 14	99,7	213	Foarte stabil	Stabil la 150°C	Hidrolizează slab
$C_{20}H_{16}$	Icosaboran 16	196—199	—	Stabil	Stabil la 25°C	Hidrolizează ireversibil dînd $B_{20}H_{10}(OH)_2^{2-}$ și 2H+

soluției apoase de HCl, s-au putut prepara doar boranii rezistenți la hidroliză ca: B_4H_{10}, B_5H_9, B_6H_{10} și urme de diboran-6.

Diboranul — B_2H_6 se prepară din boruri metalice cu BF_3. O metodă comodă este și obținerea din borohidrura de sodiu și BF_3:



$$3NaBH_4+4BF_3=3NaBF_4+2B_2H_6$$

Industrial diboranul se mai poate obține din B_2O_3 și H_2 la temperaturi înalte și presiuni mari cu $Al+AlCl_3$ drept catalizatori.

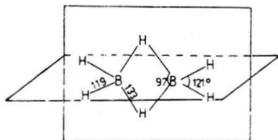


Fig. 14.4. Structura diboranului.

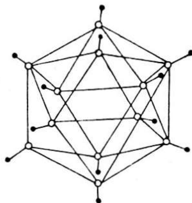


Fig. 14.5. Structura dodecaboranilor.

Diboranul este gaz, se aprinde spontan în contact cu aerul sau oxigenul și este imediat hidrolizat. Este stabil însă la temperatura ambiantă, în absența aerului și apei.

Structura boranilor. Structura boranilor și alcanilor nu se aseamănă. Diboranul are doi atomi de hidrogen în punte (fig. 14.4), deci cu legături bielectronice tricentrice.

Structurile boranilor superiori pot fi considerate ca fragmente dintr-un icosaedru sau octaedru (B_5H_9, $B_{10}H_{16}$). Ionul boranat $B_{12}H_{12}^{2-}$ din $K_2B_{12}H_{12}$ este aproape perfect icosaedric (fig. 14.5).

Reacțiile boranilor. În scop preparativ, cele mai importante reacții ale boranilor sînt cele de piroliză și de tip acid-bază (reacțiile de hidroborare au fost prezentate în cap. 9).

Încălzirea B_2H_6 la 100°C conduce la amestec de B_4H_{10}, H_2 și mici cantități de B_5H_9 și B_5H_{11}. La temperaturi mai ridicate și în prezența de H_2 se sintetizează boranii superiori ($B_{10}H_{14}$, B_5H_{11}) cu randamente bune (fig. 14.6).

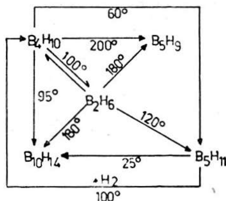
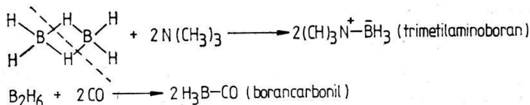
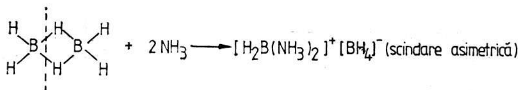


Fig. 14.6. Prepararea boranilor superiori din B_2H_6

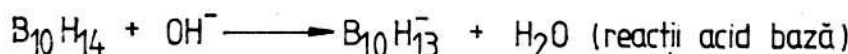
Boranii se comportă ca acizi *Lewis* și reacționează ușor cu baze *Lewis*, scindîndu-se întotdeauna legătura B—H—B. Importanță preparativă au reacțiile cu amine, cu CO, OH^-, H_2O și ROH



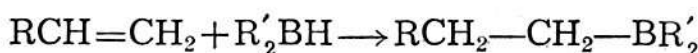
Borancarbonilul este similar în multe privințe CO_2 cu care este și izoelectronic. Astfel, cu NH_3, $(CH_3)_2NH$ sau CH_3NH_2 se formează 1, 2 aducți, comparabili structural cu carbonații $NH_4^+\left[O{=}C\begin{smallmatrix}BH_3\\NH_2\end{smallmatrix}\right]^-$, cu hidroxizii alcalini formează un compus comparabil cu carbonatul $[H_3B{-}CO_2]^{2-}$ care se prezintă ca o pulbere incoloră, stabilă, ce se descompune prin tratare cu H_3PO_4 eliberînd $H_3\overset{-}{B}{-}\overset{+}{C}O$ și H_2O.



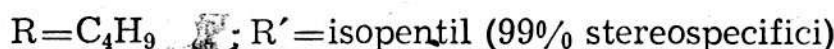




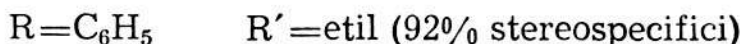
Reacția dintre dialchilboran și olefine conduce la compuși stereospecifici:



$$RCH{=}CH_2 + R'_2BH \longrightarrow RCH_2{-}CH_2{-}BR'_2$$

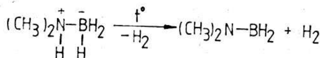


$R{=}C_4H_9$; R'=isopentil (99% stereospecifici)

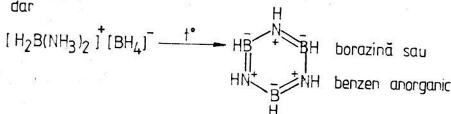


$R{=}C_6H_5$ R'=etil (92% stereospecifici)

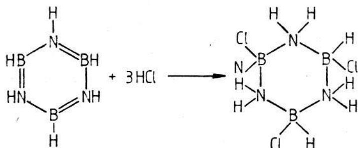
Descompunerea termică a amino-boranilor conduce la borazene sau la borazină. Astfel, dimetilaminoboranul trece în borazenă:



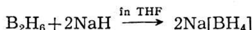
dar



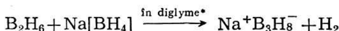
Borazina avînd polaritate mare a atomilor de $\bar{B}$ și $\overset{+}{N}$ nu dă reacții de substituție ca benzenul ci reacții de adiție



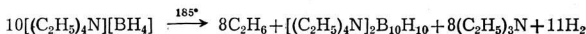
Boranații se deosebesc de borani prin aceea că sînt anioni și posedă simetrie înaltă. Se prepară cu relativă ușurință astfel:



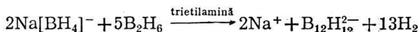
$$B_2H_6 + 2NaH \xrightarrow{\text{în THF}} 2Na[BH_4]$$



$$B_2H_6 + Na[BH_4] \xrightarrow{\text{în diglyme*}} Na^+B_3H_8^- + H_2$$

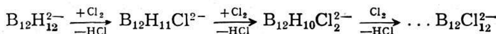


$$10[(C_2H_5)_4N][BH_4] \xrightarrow{185°} 8C_2H_6 + [(C_2H_5)_4N]_2B_{10}H_{10} + 8(C_2H_5)_3N + 11H_2$$



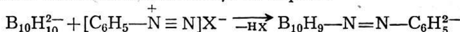
$$2Na[BH_4]^- + 5B_2H_6 \xrightarrow{\text{trietilamină}} 2Na^+ + B_{12}H_{12}^{2-} + 13H_2$$

Stabilitatea mult mai mare a anionilor boranat față de BH_4^- se datorește structurii lor icosaedrice. Astfel, cu halogenii dau reacții de substituție (ca benzenul):



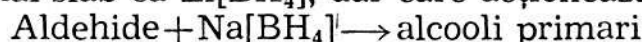
$$B_{12}H_{12}^{2-} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} B_{12}H_{11}Cl^{2-} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} B_{12}H_{10}Cl_2^{2-} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \ldots B_{12}Cl_{12}^{2-}$$

iar cu sărurile de diazoniu dau reacții de cuplare

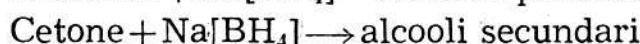


$$B_{10}H_{10}^{2-} + [C_6H_5—\overset{+}{N} \equiv N]X^- \xrightarrow{-HX} B_{10}H_9—N{=}N—C_6H_5^{2-}$$

Pentru sinteza chimică o mare importanță o are $Na[BH_4]$, reducător mai slab ca $Li[BH_4]$, dar care acționează selectiv:



Aldehide $+ Na[BH_4] \longrightarrow$ alcooli primari



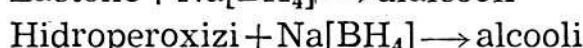
Cetone $+ Na[BH_4] \longrightarrow$ alcooli secundari



Cloruri acide $+ Na[BH_4] \longrightarrow$ alcooli primari



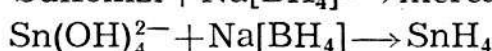
Lactone $+ Na[BH_4] \longrightarrow$ dialcooli



Hidroperoxizi $+ Na[BH_4] \longrightarrow$ alcooli



Sulfoxizi $+ Na[BH_4] \longrightarrow$ mercaptani



$Sn(OH)_4^{2-} + Na[BH_4] \longrightarrow SnH_4$



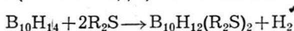
$en_2RhCl + Na[BH_4] \longrightarrow [en_2RhClH]^+$

Carboranii. Sînt compuși în care atomii de bor din borani sînt înlocuiți prin atomi de carbon, fără să se schimbe structura icosaedrică

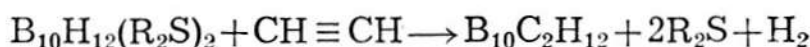
---

* diglyme = dimetileterul etilenglicolului $H_3C—O—CH_2—CH_2—O—CH_3$.

($B_4C_2H_6$, $B_4C_2H_8$, $B_8C_2H_{10}$, $B_{10}C_2H_{12}$). În general carbonații se obțin prin reacții dintre borani (sau derivați) și acetilenă sau acetilene substituite.



$$B_{10}H_{14} + 2R_2S \longrightarrow B_{10}H_{12}(R_2S)_2 + H_2$$



$$B_{10}H_{12}(R_2S)_2 + CH \equiv CH \longrightarrow B_{10}C_2H_{12} + 2R_2S + H_2$$

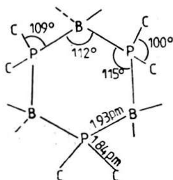
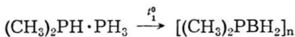
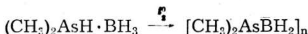


Fig. 14.7. Fosfinoborani ciclici.

Compuși ai boranilor cu fosforul și arsenul. În această categorie se menționează fosfino- și arseno-boranii polimeri (de obicei trimeri și tetrameri) ce se obțin astfel:



$$(CH_3)_2PH \cdot PH_3 \xrightarrow{t^0} [(CH_3)_2PBH_2]_n$$

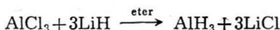


$$(CH_3)_2AsH \cdot BH_3 \xrightarrow{t^0} [(CH_3)_2AsBH_2]_n$$

Fosfino-boranii ciclici (fig. 14.7) sînt, în general, substanțe cristaline, incolore, stabile termic și termodinamic.

S-au obținut și fosfino-borani polimeri înalți cu proprietăți termoplastice, mult utilizați în tehnica modernă.

Hidrurile aluminiului. După cercetările recente, există AlH_3 monomeră și $(AlH_3)_n$ polimeră. Existența Al_2H_6 nu este confirmată pe deplin. AlH_3 se obține prin reducerea clorurii de aluminiu cu hidrură de litiu sau cu Li $[AlH_4]$ în eter:



$$AlCl_3 + 3LiH \xrightarrow{\text{eter}} AlH_3 + 3LiCl$$

AlH_3 obținută este solubilă în eter, polimerizează repede și precipită. O deosebită importanță pentru sinteza chimică o prezintă hidrura complexă de litiu-aluminiu, după cum rezultă din reacțiile prezentate în figura 14.8.

Halogenuri. Se cunosc toate halogenurile elementelor grupei III A, (tabelul 14.5) cu o singură excepție TlI_3, deoarece Tl^{3+} este oxidant. Fenomenul este asemănător celui de la Fe^{3+} și Cu^{2+} de la care, de asemenea, nu se cunosc iodurile în stare superioară de oxidare FeI_3 sau CuI_2, cationii fiind oxidanți.

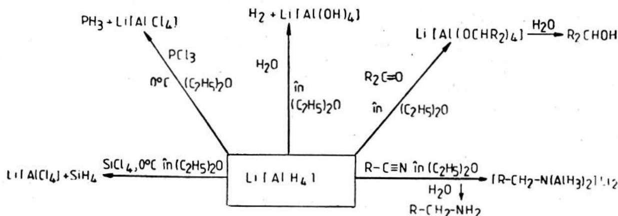


Fig. 14.8. Sinteze cu Li[AlH_4].

Halogenuri de B, Al, Ga, In, Tl

NC	Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
+3	BF_3	$B_2O_3+CaF_2+3H_2SO_4 \xrightarrow{cald} 2BF_3+3CaSO_4+3H_2O$	Gaz incolor, sufocant T_f — 99,9°C, dens. 1,694. Distanța B—F 130 pm. Molecule plane	Cu apă puțină formează aducți $BF_3+H_2O \rightarrow F_3\overset{-}{B}—\overset{+}{O}H_2$ $BF_3H_2O+H_2O \rightarrow H_3O^+ + [BF_3OH]^-$ Cu apă multă: $BF_3+H_2O \rightarrow B(OH)_3+HF$ $4BF_3+6H_2O \rightarrow H_3O^+ + [BF_4]^- + B(OH)_3$ $BF_3+NaF \rightarrow Na[BF_4]$ cristale solubile izomorfe cu perclorații
+3	AlF_3	$Al+3HF \rightarrow AlF_3+3/2H_2$ $Al_2O_3+6HF \rightarrow 2AlF_3+3H_2O$ $2Na_3[AlF_6]+Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 4AlF_3+3Na_2SO_4$	Pulbere albă, dens. 3,10, insolubil în apă, alcool, acizi	$AlF_3+NaF \rightarrow Na_3[AlF_6]$
+3	TlF_3	$Tl_2O_3+F_2 \xrightarrow{t°} TlF_3$	Pulbere albă, T_t — 550°C dens. 8,36	$TlF_3+H_2O \xrightarrow{rece} TlO(OH)$
+3	BCl_3	$BF_3+AlCl_3 \xrightarrow{cald} BCl_3+AlF_3$ $B_2O_3+C+Cl_2 \xrightarrow{roșu} BCl_3+CO$	Lichid incolor, mobil, dens. 1,43, T_f — 12,5°C, fumegă la aer	Reacții de substituție: $BCl_3+3H_2O \xrightarrow{spontan} B(OH)_3+3HCl$ $2BCl_3+3SO_3 \rightarrow B_2O_3+3SO_2Cl_2$ $BCl_3+HN(CH_3)_2 \xrightarrow{spontan} B[N(CH_3)_2]_3$ $BCl_3+HOR \xrightarrow{spontan} B(OR)_3$ $2BCl_3+3H_2+2Al \rightarrow B_2H_6+2AlCl_3$ Reacții acid-bază: $BF_3+F^- \xrightarrow{spontan} [BF_4]^-$ $BF_3+PR_3 \xrightarrow{spontan} F_3\overset{-}{B}—\overset{+}{P}R_3$ R=alchil, aril $BF_3+OR_2 \xrightarrow{O'} F_3B—OR_2$
+3	$AlCl_3$	$2Al+3Cl_2 \xrightarrow{t°} 2AlCl_3$ (anhidră) $2Al+6HCl \rightarrow 2AlCl_3+3H_2$ $Al_2O_3+3C+3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3+3CO$	Cristale albe, dens. 2,44, vaporizează ușor la 183°C. Subl. sol. în toți solvenții organici. Fumegă la aer	

NC	Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
+3	$InCl_3$	In (roșu) + $Cl_2 \rightarrow InCl_3$	Cristalizează în foițe albe, strălucitoare, sublim. la 418°C	$InCl_3 + H_2O \rightarrow In(OH)_3 + HCl$ Formează $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$, $K_3[InCl_6] \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$
+3	$GaCl_3$	$Ga + Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} (GaCl_3)_2$ $Ga + HCl \xrightarrow{t^\circ} (GaCl_3)_2$	Cristale albe, T_t — 77,9°C, T_f — 201,3°C. Se extrage cu eter din soluții clorhidrice.	$GaCl_3 + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow Ga(OH)_3 + HCl$ $GaCl_3 + HCl \rightarrow H[GaCl_4]$
+3	BBr_3	$B_2O_3 + C + Br_2 \xrightarrow{roșu}$ $BBr_3 + CO$	Lichid incolor, fumegă puternic, dens. 2,65, T_l — 90,5. Molecule plane.	Similar BCl_3
+3	$AlBr_3$	$Al + Br_2 \xrightarrow{t^\circ} AlBr_3$	Foițe incolore, strălucitoare, T_t — 97,5°C T_f — 205°C.	$AlBr_3 + H_2O \rightarrow$ descomp. violentă $AlBr_3 + {}_nH_2O \rightarrow AlBr_3 \cdot 6H_2O$
+3	$GaBr_3$	$Ga + Br_2 \xrightarrow{t^\circ} (GaBr_3)_2$	Cristale incolore, T_t — 121,5°C, T_f — 279°C, dens. 3,69	Similar cu $GaCl_3$
+3	$InBr_3$	$In_2O_3 + Br_2 + C \xrightarrow{roșu}$ $InBr_3 + CO$	Cristale incolore, topitura brun deschis, T_t — 436°C, sublim. la 371°C. În vapori dimer	Similare $InCl_3$
+3	BI_3	$B + I_2 \xrightarrow{t^\circ} BI_3$ $3LiBH_4 + 8I_2 \xrightarrow{120^\circ}$ $3LiI + 3BI_3 + 4H_2 + 4HI$	Foițe incolore, f. higroscopic, T_t — 43°, T_f —210°C. Solubil în CCl_4, CS_2 și benzen	$BI_3 \xrightarrow{desc. electr.} B_2I_4 \rightarrow$ (crist. galbene) $\xrightarrow{lent} BI_3 + (BI)_n$ (negru, polimer)
+3	AlI_3	Analog $AlBr_3$		
+3	TlI_3	Nu există. Tl^{3+} este oxidant, I_2 este reducător. Prin reacția dintre săruri ale Tl^{3+} cu ioduri alcaline se obține $Tl^{I}I_3$ sub formă de prisme rombice, izomorfe cu triiodurile alcaline.		

Halogenurile borului sînt covalente și monomere, în stare de vapori (BCl_3 în soluție benzenică) în timp ce fluorurile de Al, Ga, In, Tl sînt ionice, cristaline, cu punct de topire ridicat. Clorura și bromura de aluminiu, volatile, există ca dimeri în soluție și vapori cu legătură co-

valentă (fig. 14.9). Atomii de halogen sînt așezați tetraedric în jurul Al. În stare cristalină însă, fiecare atom de Al este hexacoordinat, iar cel de clor dicoordinat.

Trifluorura de bor este unul dintre cei mai avizi acceptori de electroni, deci este unul dintre cei mai puternici *acizi Lewis* (tabelul 14.6). Adiționează apă, alcooli, eteri, amine, fosfine pentru a forma aducți. Dintre fluorocompușii aluminiului cei mai importanți sînt fluoroaluminații hexacoordinați, cu structură octaedrică, cum este *criolita* — $Na_3[AlF_6]$ care se obține sintetic din acid fluorhidric (soluție apoasă obținută din $H_2SO_4+CaF_2$) și se adaugă $Al(OH)_3$ și NaOH. Este mult utilizată pentru prepararea aluminiului.

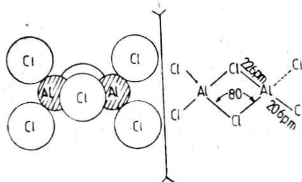


Fig. 14.9. Structura dimeră a Al_2Cl_6.

Tabelul 14.6

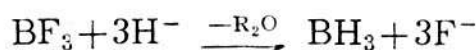
Trifluorura de bor și principalii săi compuși de adiție

	Reactant	Condiții de reacție	Produși de reacție
BF_3	$CH_3—C\equiv N$	—20°C în clorbenzen	$\overset{(-)}{F_3B}—\overset{(+)}{N}\equiv C—CH_3$
BF_3	NH_3	+20°C, fază gazoasă	$\overset{(-)}{F_3B}—\overset{(+)}{N}H_3$
BF_3	PR_3	Spontan	$\overset{(-)}{F_3B}—\overset{(+)}{P}R_3$
BF_3	OR_2	0°C	$\overset{(-)}{F_3B}—\overset{(+)}{O}R_2$
BF_3	F^-	Spontan	$[BF_4]^-$

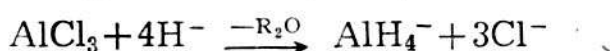
Interesante sînt tetrahalogenurile de dibor-B_2F_4 piroforică T_t—56° și B_2Cl_4, T_t—98°, ambele cu legătură B—B și cu două grupe BX_2 perpendiculare una pe alta, în faza gazoasă, simetrie D_{2d}, dar a căror molecule devin plane în stare solidă, simetrie D_{2h}. S-a remarcat că B_2Cl_4 suferă reacții de solvoliză cu apa și alcoolii pentru a forma $B_2(OH)_4$ și respectiv esteri $B_2(OR)_4$ analogi cu halogenurile.

Triclorura de aluminiu în stare de vapori și în topitură este compusă din molecule Al_2Cl_6 cu structură similară diboranului.

Halogenurile de bor și aluminiu, în particular BF_3, BCl_3, $AlCl_3$ posedă, ca o caracteristică comună, reacții de substituire a halogenului cu hidrogen sau grupări organice desfășurate în eteri ca solvent:



$$BF_3+3H^- \xrightarrow{-R_2O} BH_3+3F^-$$



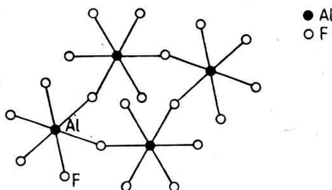
$$AlCl_3+4H^- \xrightarrow{-R_2O} AlH_4^-+3Cl^-$$



$$BCl_3+MeO \longrightarrow MeOBCl_2+Cl^-$$

Primele două reacții se detașează prin aplicațiile lor practice în sinteza hidrurilor ca B_2H_6 sau a hidrurilor complexe de litiu-aluminiu. Mecanismul acestor reacții nu este încă elucidat, dar apare foarte probabil atacul ionilor de hidrură (bază foarte tare) ce vor fi coordinați de bor sau aluminiu.

De o mare importanță practică sînt aducții ionizați, obținuți din $AlCl_3$ cu compuși halogenați, care apar ca intermediar în reacții *Friedel Crafts*



În 1983 a fost sintetizat și izolat un fluoroaluminat de bariu, ciclic, ce conține un anion $Al_4F_{20}^{8-}$ care a fost găsit pînă în prezent doar la pentafluorurile metalelor tranziționale din seriile 4*d* și 5*d*.

Nitruri. Nitrura de bor, albă, insolubilă, refractară, se prepară ușor prin topirea B_2O_3 cu NH_4Cl sau prin arderea borului în NH_3. Posedă structură de grafit, distanța B—N în plane este de 145 pm, iar între plane 330 pm. Deși nereactivă, BN este atacată de F_2 și HF la temperatură ridicată:

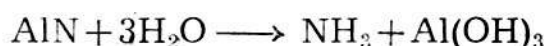


$$2BN+3F_2 \longrightarrow 2BF_3+N_2$$



$$BN+4HF \longrightarrow NH_4[BF_4]$$

Aluminiul se combină cu N_2 formînd AlN cu structură de würtzit ușor hidrolizabilă:



$$AlN+3H_2O \longrightarrow NH_3+Al(OH)_3$$

O mare varietate de compuși cu legătură B—N pot fi preparați din BCl_3 cu amine:



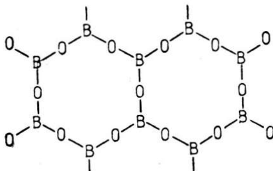
$$BCl_3+6R_2NH \longrightarrow B(NR_2)_3+3R_2NH_2^+Cl^-$$

Nitrura de galiu, nereactivă la apă și acizi, se prepară din Ga și NH_3 la $\approx 1000°C$ sau din Ga_2O_3 și NH_3 la $\approx 500°C$.

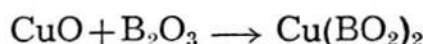
Compusul corespunzător al indiului se prepară cel mai ușor prin încălzirea $(NH_4)_3[InF_6]$. Atît GaN cît și InN ai structuri de würtzit.

Oxizi și oxoacizi ai borului. După fluor, borul are cea mai mare afinitate pentru oxigen. Cu oxigenul borul formează B_2O_3, principalul oxid. Se mai cunoaște $(BO)_n$ polimerizat, alb, obținut din B_2O_3+B la 1350°C. Se pare că $(BO)_n$ conține legături B—B.

Trioxidul de dibor — B_2O_3 rezultă prin deshidratarea acidului ortoboric H_3BO_3 la temperatură ridicată. Este format din unități structurale



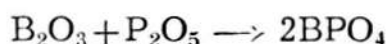
de BO_3 legate între ele prin punți B—O mai slabe. Forma obișnuită a B_2O_3 este aceea de sticlă. Este extraordinar de greu cristalizabil. Cea mai remarcabilă proprietate a sa este caracterul acid. Cu apă formează acid boric. Se combină și cu oxizi metalici, prin topire, dînd *metaborați* vitroși:



$$CuO+B_2O_3 \longrightarrow Cu(BO_2)_2$$

Aceste reacții se utilizează în chimia calitativă *(perlă de borax)*, pentru identificarea unor metale.

B_2O_3 reacționează, de asemenea, cu P_2O_5 (oxizi acizi) dînd *fosfați* (are deci ușor caracter amfoter):



$$B_2O_3+P_2O_5 \longrightarrow 2BPO_4$$

Fosfatul de bor nu este o sare, borul fiind legat covalent. Este ușor solubil în apă, stabil. În rețeaua cristalină atît atomii de bor cît și cei de fosfor sînt înconjurați tetraedric de atomii de oxigen.

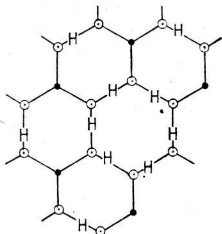
Se cunoaște și BO monomer, dar structura lui nu a fost încă elucidată.

Acidul ortoboric — $B(OH)_3$ se obține, de obicei, prin adăugare de acid clorhidric la o soluție saturată de borax, pînă soluția devine puternic acidă:



$$Na_2B_4O_7+2HCl+5H_2O \longrightarrow 4B(OH)_3+2NaCl$$

Prin răcire se separă acid boric, cristalizabil din apă caldă sub formă de cristale solzoase. Cristalele sînt formate din planuri paralele de molecule $B(OH)_3$ unite prin legături de hidrogen după un tipar hexagonal.

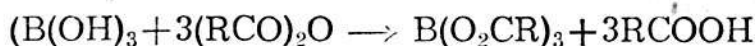


Acidul ortoboric reacţionează uşor cu alcoolii în prezenţa de H_2SO_4, formînd esteri:



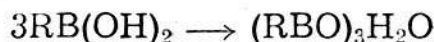
$$B(OH)_3 + 3ROH \xrightarrow[H_2SO_4]{} B(OR)_3 + H_2O$$

iar cu anhidridele carboxilice se formează tricarboxilaţii:

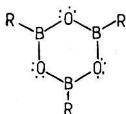


$$(B(OH)_3 + 3(RCO)_2O \longrightarrow B(O_2CR)_3 + 3RCOOH$$

Înlocuirea unei grupe OH cu grupări organice conduce la „acizi boronici" de tip $RB(OH)_2$, iar prin substituirea a două grupe OH se obţin „acizi borinici" tip $R_2B(OH)$. Aceştia pot fi preparaţi prin hidroliza halogenurilor diorganobor corespunzătoare şi manifestă interesante proprietăţi de autodeshidratare.

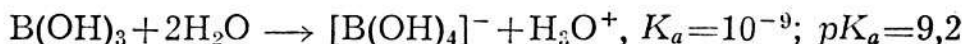


$$3RB(OH)_2 \longrightarrow (RBO)_3H_2O$$



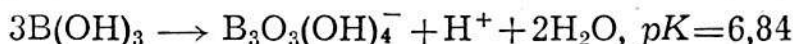
Speciile moleculare de RBO par să nu fie stabile şi trimetrizează ciclic în alchil-boroxine (analogi cu borazina):

În apă, acidul ortoboric este un acid slab şi ionizarea nu se datoreşte eliminării unui proton, ci adiţiei unui oxidril:



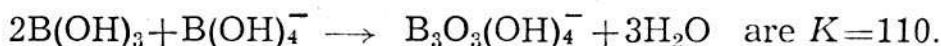
$$B(OH)_3 + 2H_2O \longrightarrow [B(OH)_4]^- + H_3O^+,\ K_a = 10^{-9};\ pK_a = 9{,}2$$

La concentraţii mici în soluţii sînt prezente speciile mononucleare $B(OH)_3^-$ şi $B(OH)_3$. La concentraţii mai mari se formează specii polimere, care ionizează puternic:



$$3B(OH)_3 \longrightarrow B_3O_3(OH)_4^- + H^+ + 2H_2O,\ pK = 6{,}84$$

Formarea speciilor polimere este deosebit de favorizată de creşterea concentraţiei, deoarece reacţia:



$$2B(OH)_3 + B(OH)_4^- \longrightarrow B_3O_3(OH)_4^- + 3H_2O \quad \text{are } K = 110.$$

Se cunosc mulţi poliboraţi similar constituiţi cu triboraţii.

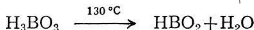
Acidul metaboric. Cu aceeaşi formulă brută — HBO_2, există trei modificaţii cristaline:

— forma I — *cubică* — constînd din grupe tetraedrice legate între ele prin legături de hidrogen şi care se obţine prin încălzirea la peste 150°C a formei II;

— forma II — *monoclină* — ce se formează din acidul metaboric III prin încălzire între 130 şi 150°C;

— forma III — *ortorombică* — constituită din cicluri trimere B_3O_6 unite prin legături de hidrogen.

Acidul metaboric III este cel obișnuit, obținut prin deshidratarea acidului ortoboric sub 130°C:



$$H_3BO_3 \xrightarrow{130\,°C} HBO_2 + H_2O$$

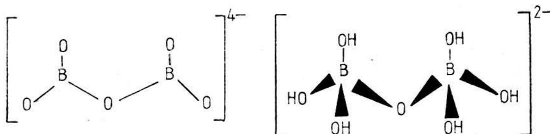
Toți acizii metaborici sînt de fapt polimeri $(HBO_2)_n$, neposedînd molecule discrete HBO_2.

Acidul metaboric III este un trimer $(HBO_2)_3$, judecînd după metaboratul de sodiu care posedă un anion ciclic $B_3O_6^{3-}$.

Unitățile structurale BO_3 reprezintă o caracteristică a compușilor oxigenați ai borului și ele se întîlnesc în foarte mulți oxizi și oxocompuși ai acestuia, ca și unitățile tetraedrice de BO_4. Prin complexitatea anionilor lor, borații se aseamănă mult cu silicații. Se cunosc ortoborați, diborați, metaborați și diferiți poliborați.

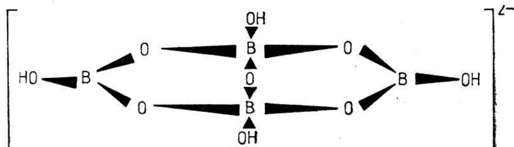
Ortoborații conțin ioni BO_3^{3-} și sînt izomorfi cu carbonații (spre exemplu $InBO_3$, $LaBO_3$).

Diborații (numiți și *piroborați*) sînt de două feluri: unii conțin ionul diborat $B_2O_5^{4-}$ ca în $Mg_2B_2O_5$ cu borul tricoordinat, iar alții cu borul tetracoordinat ca în ionul $B_2O(OH)_6^{2-}$:



Diborații ce posedă unități BO_3, cum este cel de magneziu sau de calciu — CaB_2O_4, ca și triborații ca $Na_3B_3O_6$ nu sînt stabili în soluție apoasă, se hidratează rapid și pierd structura lor originară. Se pare că stabili sînt mai ales cei care conțin grupări tetraedrice — BO_4.

Tetrametaboratul de sodiu sau *boraxul* — $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ conține polianionul $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ care constă din două grupe tetraedrice BO_4, avînd comun un oxigen în punte și două grupe triunghiulare:

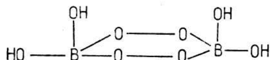


Boraxul se obține prin evaporarea unei soluții de acid boric neutralizată cu NaOH. Formează cristale mari incolore, monocline, eflorescente. Topitura dizolvă oxizi metalici, dînd sticlele colorate, caracteristice fiecă-

rui metal (analiza calitativă). Se utilizează mult pentru fabricarea de sticle speciale de laborator — borosilicați — la emailuri, ca agent decapant, la sudura metalelor, în cosmetică, în medicină.

Peroxoborații. În soluții de acid boric și apă oxigenată, aciditatea crește brusc și asta se datorește formării unui ion peroxoboric.

Sarea de sodiu, peroxoboratul de sodiu, are o configurație tetraedrică dimeră, cu unghiul diedru de 64°, cu două legături peroxidice:



Aceasta se formulează corect $B_2(O_2)_2(OH)_4 \cdot 2Na^+ \cdot 6H_2O$.

Se utilizează ca agent de înălbire, în industria detergenților.

Oxizi și oxoacizi ai aluminiului. Se cunosc trei specii diferite prin compoziția lor:

Al_2O_3 — *trioxidul de dialuminiu,* AlO(OH) — *oxo-hidroxidul de aluminiu* și $Al(OH)_3$ — *hidroxidul de aluminiu.* Fiecare apare în mai multe forme cristaline. Formele α sînt mai stabile ca formele γ. Prin încălzire se elimină apă și hidroxizii se transformă ireversibil în oxo-hidroxizi, iar aceștia în oxizi.

$Al(OH)_3$ | Hidrargilit $Al(OH)_3$ AABB...(Na) | Bayerit $Al(OH)_3$ (ABAB) | Nordstrandit $Al(OH)_3$ (BAABABABBA) | Diaspor AlO(OH)

AlO(OH) | Böhmit AlO(OH)

~200°C | ~200°C | ~200°C | ~400°C | ~450°C

Al_2O_3 Forme de temperatură joasă | χAl_2O_3 | γAl_2O_3 | ηAl_2O_3

~900°C | ~800°C | ~1000°C

κAl_2O_3 | δAl_2O_3 | θAl_2O_3

~1200°C | ~1000°C | 1100°C

αAl_2O_3 Corindon

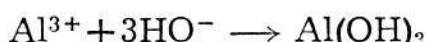
(ceea ce în trecut se nota cu β era de fapt un aluminat de sodiu; liniile punctate indică transformări hidrotermale).

În rețeaua cristalină a corindonului — α-Al_2O_3 — atomii de oxigen formează o structură hexagonal compactă, iar atomii de aluminiu ocupă 2/3 din golurile octaedrice, astfel încît fiecare atom de oxigen este înconjurat de 5 atomi de Al și fiecare atom de aluminiu de 6 atomi de O. Corindonul este dens, dur (9 în scara *Mohs*), foarte rezistent la acțiunea agenților chimici. Se dizolvă numai prin topire cu un fondant, ca $KHSO_4$.

Rețeaua γ-Al_2O_3 este asemănătoare cu a spinelului, dar are un deficit de electroni. γ-Al_2O_3 este de aceea mai puțin dens, moale și relativ solubil în hidroxizi și acizi. Este un excelent agent de absorbție, selectiv, folosit la deshidratare, decolorare și în cromatografie.

Pietrele fine (semiprețioase), naturale sau sintetice, sînt constituite din corindon cu urme de oxizi metalici astfel: *safir* (albastru, conține Ti și Fe), *rubin* (roșu, conține Cr), *safir alb* (corindon pur).

Hidroxidul de aluminiu. La tratarea soluțiilor sărurilor de aluminiu (sulfat, clorură) cu baze: NaOH, NH_3, Na_2CO_3 se precipită un gel voluminos, translucid, de hidroxid de aluminiu, amfoter:



$$Al^{3+} + 3HO^- \longrightarrow Al(OH)_3$$

$Al(OH)_3$ posedă rețea în dublu strat, atomii de aluminiu fiind înconjurați octaedric de șase OH care se învecinează la rîndul lor cu trei atomi de aluminiu (punți Al—OH—Al). Această structură se distruge repede și de aceea $Al(OH)_3$ reacționează ușor atît cu baze, dînd aluminați, cît și cu acizi.

Oxizi micști. Spinelul. Mineralul spinel formulat, de obicei, $MgAl_2O_4$ (corect este $MgO \cdot Al_2O_3$) este reprezentantul cel mai cunoscut dintr-o grupă de minerale corespunzătoare formulei generale $M^{II}M_2^{III}O_4$. În spinelii cu $M^{II}Al_2O_4$, metalul divalent poate fi: Mg, Fe, Co, Ni, Mn și Zn. În loc de Al^{III} se întîlnesc Fe^{III}, Cr^{III}; Mn^{III}, Co^{III} (de aceea și Fe_3O_4, Mn_3O_4 și Co_3O_4 sînt spineli, dar cu același metal în două stări de valență ($Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$).

În rețeaua spinelilor, ionii O^{2-} au aranjare cubică compactă la fel ca în γ-Al_2O_3. Într-o celulă elementară de spinel 8 goluri tetraedrice sînt ocupate de ionii metalului divalent M^{II} și 16 goluri octaedrice cu ioni Al^{3+}. Există spineli inverși cum ar fi $Fe(Ni, Fe)O_4$ sau spineli de tip 4 : 2, constituiți din metal A^{4+} și metal B^{2+}. Exemplul tipic îl reprezintă spinelii de titan cu cobalt, fer, sau cupru (v. și cap. 4). Toate proprietățile spinelilor depind de această structură comună și mult mai puțin de natura ionilor. Ei sînt insolubili în apă și acizi, rezistenți la oxidare și reducere. Reprezintă pigmenți anorganici foarte valoroși.

Oxizii și hidroxizii galiului sînt întrutotul asemănători cu ai aluminiului.

Oxocompuși. Aluminiul și galiul nu formează carbonați dar de la indiu se obține un carbonat bazic prin precipitare cu carbonat alcalin.

Atît Al cît și Ga, In, Tl formează ușor sulfați, de obicei hidratați, solubili în apă. Toți dau alauni cu excepția $Tl_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ care — la fel cu lantanidele — nu formează astfel de compuși.

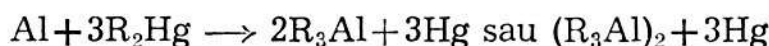
Sărurile hidratate conțin ionii $[M(H_2O)_6]^{3+}$ care au reacție ușor acidă în apă, $pK_a(Ga)=2,6$, $pK_a(In)=3,7$ și $pK_a(Tl)=1,2$.

Din acest motiv sulfurile, carbonații, acetații și cianurile hidrolizează ușor și total cu apa.

Compuși element-organici. *Compuși organo borici.* Se cunosc foarte mulți compuși organo-borici, în care atomii de carbon sînt legați direct de bor sau prin intermediul unor atomi de oxigen sau azot. Foarte importanți sînt alchil- și aril-ortoborații — $B(OR)_3$ și complecșii lor ca $Na[HB(OR)_3]$ numiți *trialcoxiborohidruri*. (Au fost prezentați anterior).

Dacă se tratează 1 mol halogenură de bor cu 4 moli dintr-un agent de alchilare se obțin trialchili care reacționează mai departe, conducînd la anioni de tip BR_4^-. Dintre aceștia cel mai important este *tetrafenilboratul de sodiu* — $Na[B(C_6H_4)_4]$ reactiv mult utilizat în chimia analitică pentru dozarea metalelor grele, deoarece sărurile acestora sînt insolubile în apă.

Compușii organici ai aluminiului sînt cel mai mult studiați și cunoscuți. Se prepară prin reacția dintre aluminiu cu compusul organo-mercuric respectiv sau halogenuri de alchil:



$$Al+3R_2Hg \longrightarrow 2R_3Al+3Hg \text{ sau } (R_3Al)_2+3Hg$$



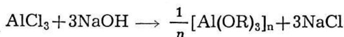
$$2Al+3RCl \longrightarrow R_3Al_2Cl_3 \longrightarrow R_2AlCl+RAlCl_2$$

Se poate obține direct trialchil-aluminiul, prin tratarea unui aliaj de Al cu Mg și respectiv cu halogenuri de alchil. Alchilii de aluminiu sînt lichide foarte reactive, inflamabile la aer și explozive în contact cu apa. Deoarece sînt acizi *Lewis* puternici, se combină cu amina, fosfina, eteri, dînd compuși tetraedrici.

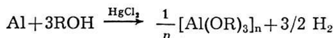
Trietil-aluminiul ca și triclorura de trialchil-dialuminiu — $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ se folosesc împreună cu halogenurile metalelor de tranziție ($TiCl_4$ sau $TiCl_3$) drept catalizatori (catalizatori *Ziegler-Natta*) pentru polimerizarea etenei, propenei și a altor olefine (la presiune joasă) putîndu-se obține și polimeri stereo-specifici, cristalini. Se mai folosesc drept agenți de alchilare (v. cap. 9).

O diferență importantă între solvoliza halogenurilor de bor și aluminiu este reprezentată de proprietatea aluminiului de a-și mări numărul de coordinare. Din această cauză compuși similari cu boroxinele sau cu boraxinele nu se întîlnesc în chimia aluminiului. Alcoxizii aluminiului sînt frecvent dimerizați sau chiar tetramerizați.

Cele mai bune metode de sinteză a alcoxizilor de aluminiu par să fie reacțiile dintre cloruri cu alcoxidul de sodiu sau cu alcoolul în prezență de NH_3 sau încă prin reducerea alcoolului respectiv, chiar cu aluminiul în prezența $HgCl_2$ catalizator:

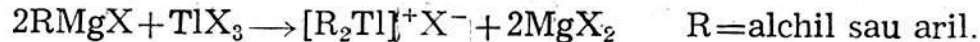


$$AlCl_3+3NaOH \longrightarrow \frac{1}{n}[Al(OR)_3]_n+3NaCl$$



$$Al+3ROH \xrightarrow{HgCl_2} \frac{1}{n}[Al(OR)_3]_n+3/2\ H_2$$

Compușii organo-metalici ai Ga, In, Tl seamănă cu cei ai Al, dar **au** fost mai puțin studiați. Cei ai Tl(III) sînt cei mai nestabili și reactivi. Tratarea TlX_3 cu reactivi *Grignard* conduce la săruri:



$$2RMgX + TlX_3 \longrightarrow [R_2Tl]^+X^- + 2MgX_2 \qquad R = \text{alchil sau aril.}$$

Aceste săruri nu sînt hidrolizate de apă. Ionul $[R_2Tl]^+$ există în soluții apoase, iar spectrul său *Raman* arată un aranjament liniar C—Tl—**C**, similar cu cel din moleculele de $(CH_3)_2$**Hg**.

GRUPA IV A. CARBON, SILICIU, GERMANIU, STANIU, PLUMB

15.1. CARACTERISTICI GENERALE

Elementele grupei IV A, cu configurația electronică ns^2np^2, formează cea mai neomogenă grupă. Diferențele de proprietăți dintre carbon și siliciu sînt mai mari ca la oricare altă pereche de elemente din perioadele II și III.

Carbonul este nemetal tipic și un element excepțional, singularizîndu-se prin capacitatea sa de încatenare, formînd nu numai legături simple σ, dar și duble sau triple cu electroni delocalizați sau nu. Siliciul și germaniul sînt semimetale, iar staniul dar mai ales plumbul reprezintă metale tipice.

Principalele proprietăți atomice și fizice se pot urmării în tabelul 15.1.

Tabelul 15.1

Proprietăți atomice și fizice ale elementelor grupei IV A

Proprietăți \ Element	C (diamant)	Si	Ge	Sn	Pb
Număr atomic	6	14	32	50	82
Configurația electronică	$[He]2s^22p^2$	$[Ne]3s^2p^2$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
Potențial de ionizare, eV					
I	11,26	8,15	7,81	7,33	7,42
II	24,38	16,34	15,86	14,63	15,03
III	47,86	33,46	34,07	30,60	32,00
IV	64,48	45,14	45,50	39,60	42,30
Rază covalentă, pm	77	117	122	141(163 Sn^{II})	151
Raza metalică, pm	—	—	—	140	175
Raza ionică, M^2, pm	—	—	—	90	121
M^{4+}, pm	—	—	53	71	76
$E°$ M^{2+}/M	—	—	—	—0,136	—0,126
Electronegativitatea *(Pauling)*	2,5—2,6	1,8—1,9	1,8—1,9	1,8—1,9	1,8
T_{topire}, °C	3 850	1 410	959	232	327
$T_{fierbere}$, °C	subl.	2 630	2 700	2 360	1 755
Densitate	3,51	—	5,36	5,77	11,34

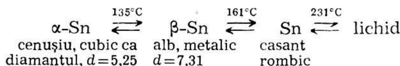
Energiile de legătură (tabelul 15.1) joacă un rol important dar nu unicul, în tendința de formare a catenelor. Energia legăturii cu hidrogenul este sensibil mai mare decît aceea cu celelalte elemente, C—H are 416, Si—H 323, iar Ge—H 290 kJ$\cdot$mol^{-1}. Doar legătura C—F are 485 kJ$\cdot$mol^{-1} și de aceea fluorurile carbonului sînt compuși extrem de stabili chimic. În cazul siliciului, formarea compusului SiF_4 sau a ionilor $[SiF_6]^{2-}$ este preferată, ΔH_f Si—F=582 kJ. Siliciul constituie lanțuri prin intermediul atomilor de oxigen, energia legăturii Si—O fiind de asemenea însemnată (368 kJ).

Potențialele de ionizare sînt foarte mari la carbon și de aceea ionii C^{4+} nu pot fi întîlniți în compuși. La staniu și plumb apar ioni Sn^{2+} mai puțin stabili și Pb^{2+} mai stabili, în mulți compuși carbonul formează cationi numai cu radicali organici, cum ar fi cei de carboniu $(C_6H_5)_3C^+$ foate reactivi.

Afinitatea pentru electron este mică, dar datorită stabilizării prin rețea cristalină pot exista ioni C^{4-} în unele carburi cum este cea de aluminiu — C_3Al_4.

Electronegativitatea carbonului este medie, 2,5, și scade repede la 1,90 pentru Si, Ge, Sn și la 1,72 pentru plumb, indicînd o mare diferență între compușii carbonului și siliciului ca și o creștere corespunzătoare a caracterului metalic și cu aceasta a stabilității compușilor ionici. Plumbul posedă compuși stabili cu Pb^{2+} dar ionii Pb^{4+} se formează excepțional $Pb(SO_4)_2$, iar în soluții se complexează invariabil cu molecule de apă sau cu alți liganzi.

Existența unor forme polimorfe caracterizează carbonul și staniul. Carbonul există ca diamant și grafit (v. cap. 4), iar staniul ca staniu alb, staniu cenușiu și staniu casant.



Siliciul și germaniul, cenușii, lucioase, dure (7 și respectiv 5,55) casante, cristalizează în rețeaua diamantului și sînt semiconductori. Reactivitatea lor este foarte slabă. Sub formă amorfă sînt ceva mai reactive. Plumbul cristalizează în sistemul cubic cu rețea metalică. Este cel mai moale metal uzual, foarte ductil se poate trage foi și fire lipsite însă total de rezistență la tracțiune. Se deformează plastic foarte ușor (confecții de țevi, conducte).

Legăturile stabile, duble, triple de tip π_{pp} prin suprapunerea orbitalilor *p*, caracteristice carbonului nu apar obișnuit la siliciu sau germaniu, dar în compuși cu oxigenul și cu azotul, Si și Ge formează legături duble cu participarea orbitalilor, *d*, legături tip π_{pd}. Din această deosebire apare aciditatea mai mare și tăria legăturilor de hidrogen din silanoli comparativ cu alcolii, precum și bazicitatea mai slabă a disilileterului — $O(SiH_3)_2$ față de dimetil-eterul — $O(CH_3)_2$.

In ultimul timp s-a reușit sinteza unor compuși cu legături Si=Si, Ge=Ge sau de heterocicli de carbon și fosfor prezentați în cap. 15.6.

15.2. STARE NATURALĂ

Carbonul se găsește în natură sub formă nativă ca *diamant* și *grafit,* însă în cantități mici. Apare în foarte multe combinații cum sînt zăcămintele naturale de cărbuni fosili sau de hidrocarburi sau cele de carbonați: *calcar* — $CaCO_3$, *dolomit* — $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, *siderit* — $FeCO_3$, *magnezit* — $MgCO_3$ etc., în total formînd 0,09% din litosferă. Carbonul constă din trei izotopi: ^{12}C (99,99%), ^{13}C (1,11%), și urme de ^{14}C. Izotopul ^{14}C este radioactiv, cu un timp de înjumătățire de 5570 ani. Pe baza sa se fac aprecieri asupra vîrstei unor fosile, obiecte sau plante care conțin carbon.

Siliciul nu se găsește nativ dar este extrem de răspîndit sub formă de SiO_2 și *silicați* (28% din litosferă, cel mai răspîndit element după oxigen). Dioxidul de siliciu în modificația sa cea mai stabilă — cuarțul — apare destul de pur sub formă de cristale mari hexagonale, de obicei incolore, denumite *cristal de stîncă.*

Germaniul (0,07%) există în natură numai sub formă de compuși. Minerale mai importante sînt *germanitul* — $Cu_3(Ge, Fe)S_4$ și *renieritul* — $(CuFe)(FeGeZn)(SAs)_4$. Cantități mici de germaniu se găsesc în carbonați, silicați, cărbuni, ape minerale.

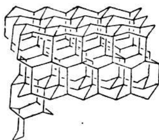
Staniul este prezent în natură (0,4%) în numeroase minerale dar numai *casiteritul* — SnO_2 are importanță industrială.

Plumbul (0,16%) se găsește în peste 170 minerale. În extracție însă se utilizează în principal două: *galena* — PbS și *cerusita* — $PbCO_3$.

15.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

Diamantele și grafitul se obțin din zăcămintele lor naturale prin separarea de celelalte materiale. Ambele forme polimorfe de carbon se obțin însă și sintetic. Diamantul sintetic se realizează din grafit, la temperaturi de 2700—3000°C, sub presiuni ce depășesc 10^4 MPa, în prezența unor mici cantități de metal ca Mn, Fe sau Co, în filmul cărora se presupune că se dizolvă grafitul și de aici cristalizează ca diamant.

În diamant planele orizontale și verticale ale atomilor de carbon sînt așezate ca în ciclohexan — *forma scaun* — mai săracă în energie. S-a reușit recent sinteza *izodiamantelor,* mult mai rare și mai scumpe decît diamantele, care posedă planele verticale de carbon în *forma baie,* mai bogată în energie.



Cel mai mic segment al rețelei izodiamantelor a fost deja sintetizat, simultan prin mai multe metode (v. și cap. 4).





Polimeri cu structura (1) și (2) au fost sintetizați prin depunerea în curent laminar de straturi monomoleculare de poliacetilencarbon. Al doilea strat se dispune paralel cu primul, dar lanțurile macromoleculelor din cele două straturi sînt situate la 90° unul față de celălalt. Se obțin (1) mici batonașe de poliacetilenă care, sub influența luminii unei lămpi de mercur sub vid, se transformă în (2), trecînd din hibridizarea *sp* în sp^2. Produsul (2) are o conductibilitate ceva mai mare ca a grafitului, densitate 2,91 $g \cdot cm^{-3}$.

Filmul (1), galben palid la început, trece repede în timpul reacției în violet închis, iar după întărire devine verde negru cu strălucire metalică.

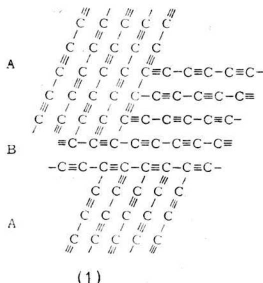
Prin descompunerea termică a altor substanțe organice se obțin diferite varietăți de cărbune negru cu cristalite asemănătoare grafitului. Proprietățile acestora sînt deosebite de ale diamantului sau grafitului astfel:

Electrozii de cărbune se fabrică prin măcinarea cărbunilor negri (cocs de petrol, antracit), amestecarea lor cu un liant (smoală de petrol, gudron), presarea și încălzirea la 1 400—1 600°C. Se obține un material compact, bun conducător de electricitate, utilizat la obținerea feroaliajelor sau a carburii de calciu.

Electrografitul se prepară din electrozi de cărbune încălziți la 2 000°C într-un cuptor electric în care ei servesc drept rezistență. Se produce un proces de grafitizare avansată. Electrografitul este larg folosit sub formă de electrozi în electrotehnică și în electrochimie, sau ca moderator în reactoare nucleare.

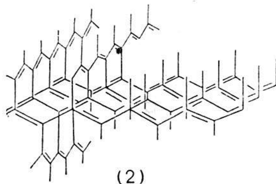
Pirografitul este un material obținut prin depunerea atomilor de carbon, rezultați la piroliza metanului, pe o placă de electrografit. Se obține o structură de conuri (vizibile la microscop) cu densitate mică (1,35 $g \cdot cm^{-3}$), dar cu o rezistență excepțională la oxidare sau la alte acțiuni chimice. Se folosește la confecționarea de aparatură chimică sau în construcția navelor spațiale.

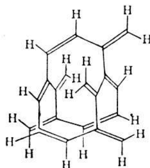
Fibre de carbon. Unele fibre sintetice ca poliacrilonitrilul sau novo-



(1)

hν


(2)



lacul se trec prin două cuptoare tubulare în atmosferă de argon. În primul cuptor temperatura crește progresiv pînă la 1 000°C (în circa 20 zile), iar în al doilea la 3 100°C (în 100 min). Fibrele obținute au elasticitate mare, rezistență mecanică remarcabilă. Sînt larg utilizate pentru armarea rășinilor sintetice, obținîndu-se materiale mai rezistente mecanic, comparativ cu metalele.

Cărbunele sticlos se fabrică prin piroliza unor rășini organice cu structură reticulară (tridimensională). Cărbunele obținut astfel este necristalizat, ușor (1,5 $g \cdot cm^{-3}$), dar extrem de dur (poate fi lucrat numai cu scule de diamant) și impermeabil la gaze. Servește la căptușirea rachetelor spațiale. Dacă se pilorizează celuloză microcristalină se obține un cărbune sub *formă de spumă* cu 75% spații goale, cu densitatea de 0,05—0,06 $g \cdot cm^{-3}$. Servește drept suport pentru catalizatori la pilele de combustie.

Siliciul se obține sub formă de *fero-siliciu* sau de *siliciu extrapur*. Fabricarea ferosiliciului se efectuează în cuptoare electrice, prin reducerea SiO_2 cu cărbune sau cu carbid — C_2Ca. Prin reducerea $SiCl_4$ sau a $SiHCl_3$ cu hidrogen se obține siliciu pur care se purifică apoi prin topire zonală. În cazul germaniului se preferă hidroliza $GeCl_4$ la GeO_2 care se supune ulterior reducerii cu hidrogen.

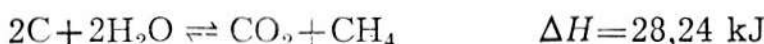
Casiteritul (frecvent impurificat cu sulf și arsen) se reduce cu cărbune în cuptoare cu flacără sau cu reverberație, cînd se obțin vapori de staniu, CO_2, SO_2 și As_2O_3 care se separă. Purificarea staniului se poate efectua prin topire sau electrochimic, după o prealabilă dizolvare în acizi.

Plumbul brut se obține prin prăjirea oxidantă a galenei cînd se formează PbO, SO_2 urmată de reducere cu cocs. Purificarea se face prin topire oxidantă îndepărtîndu-se Cu, As, Sb, Zn, Fe și la sfîrșit argintul.

15.4. REACȚII ALE ELEMENTELOR

Siliciul formează cu oxigenul legături simple σ, dispuse tetraedric — SiO_4^{4-} cu $NC=4$, dar carbonul nu poate avea compuși similari (CO_4^{4-} — nu există) deoarece se formează duble legături cu oxigenul, mai stabile, compusul fiind de tipul $R_2{=}CO$, CO_2 sau CO_3^{2-}. Față de stereochimiile cunoscute ale carbonului, prezentăm, în tabelul 15.2, pe cele ale celorlalte elemente. Geometriile alese sînt bine interpretate de modelul VSEPR (v. cap. 3.).

Stabilitatea termodinamică a carbonului față de apă este mare, dar a siliciului este foarte mică și din acest motiv siliciul amorf hidrolizează puternic



$$2C+2H_2O \rightleftharpoons CO_2+CH_4 \qquad \Delta H=28{,}24 \text{ kJ}$$



$$2Si+2H_2O \rightleftharpoons SiO_2+SiH_4 \qquad \Delta H=-369{,}87 \text{ kJ}$$

Reactivitatea crescută a grafitului, comparativ cu a diamantului, își găsește explicație în rețeaua cristalină. Tratat cu oxidanți puternici (HNO_3

Tabelul 15.2

Stereochimia elementelor Si, Ge, Sn, Pb

Nr. de oxidare	NC	Geometrie	Exemple
0	6	Octaedric	Si $(dipy)_3$
+2	2	Trigonal	SiF_2, Ge, F_2SnCl_2, $Pb(C_5H_5)_2$
	3	Tetraedric	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$; $SnCl_3^-$
	4	Trigonal-bipiramical	GeF_2
	6	Octaedric	PbS, GeI_2
+4	4	Tetraedric	SiO_4, $SiCl_4$, GeH_4, $Pb(CH_3)_4$
	5	Trigonal-bipiramidal	$SnCl_5^-$, SiF_5, MeSnF
	6	Octaedric	$[SiF_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, GeO_2, SnO_2, SnF_4, $[M(C_2O_4)_3]2^-$, M=Si, Ge, Sn
	8	Dodecaedric	$Sn(NO_3)_4$; $Pb(OOCCH_3)_4$

fumans, $KClO_4$, $KMnO_4$, K_2SO_4 conc), formează oxid de grafit în care raportul C : O este dependent de condițiile de lucru, tinzînd spre valoarea limită 2 : 1. Oxidul de grafit este constituit din lamele hexagonale de carbon, distanța dintre lamele mărindu-se la 600—700 pm. Atomii de oxigen sînt în parte legați de carbon ca grupe cetonice sau enolice: >C=O; >C—OH, putînd fi esterificate.

Grafitul degazat reacționează cu fluorul la 400°C formînd *fluorura de grafit* (sau monofluorura de policarbon) în raport C : F de maximum 1 : 1. Se admite legarea covalentă a atomilor de fluor de cei de carbon care devin hibridizați sp^3, planele de carbon transformîndu-se în structuri ondulate.

Oxidul și fluorura de grafit sînt slabi conductori electrici. Punerea în contact a grafitului cu metale alcaline (K, Rb, Cs) la 400°C, cu Cl_2, Br_2, $FeCl_3$, MoO_3, UCl_4 etc. conduce la formarea de compuși buni conducători de electricitate, în general colorați. De exemplu din reacția cu potasiul rezultă un compus roșu cu compoziția C_8K, distanța dintre lamele fiind de 780 pm. Similar prin electroliza H_2SO_4 conc. pe anod de grafit, se poate forma un bisulfat de grafit cu compoziția $C_{24}HSO_4$, albastru închis, lucios, rapid hidrolizat de apă.

Alte reacții importante ale carbonului sînt redate în figura 15.1. Se constată o reactivitate crescută numai la temperaturi ridicate.

Siliciul și *germaniul* sînt mult mai reactive decît carbonul cristalizat, dar totuși limitat reactive comparativ cu alte elemente (fig. 15.2).

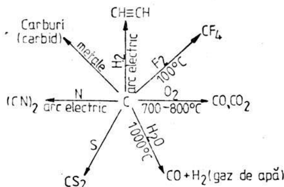


Fig. 15.1. Reacții mai importante ale carbonului.

Sînt atacate de halogeni cu formare de tetrahalogenuri — SiX_4, de fluor chiar la temperatura ordinară. Alcalii topiți le dizolvă formînd silicați și respectiv germanați. Sînt stabile în acizi cu excepția acidului fluorhidric care atacă siliciul trecîndu-l în SiF_6^{2-}, ion deosebit de stabil, iar germaniul se dizolvă în K_2SO_4 conc. și HNO_3 cu formare de săruri — $Ge(SO_4)_2$.

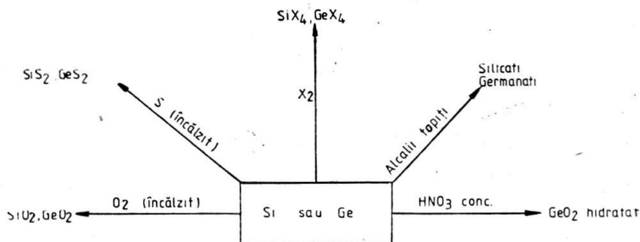


Fig. 15.2. Reacții mai importante ale siliciului sau germaniului.

Recent, prin reacția dintre $CaSi_2$ cu $SbCl_3$, a fost sintetizat și un siliciu deosebit de reactiv, care reacționează ușor cu apa dînd SiO_2 și H_2O.

Staniul stabil față de apă și aer la temperatura obișnuită este oxidat la temperatură ridicată cu formare de SnO_2. Cu halogenii formează SnX_4, cu sulful SnS (fig. 15.3).

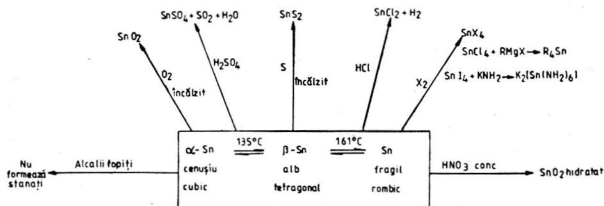
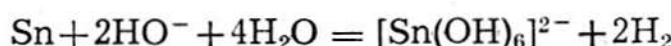


Fig. 15.3. Reacții mai importante ale staniului.

Acizii slabi nu atacă staniul. Acizii minerali tari dizolvă staniul formînd $SnCl_2$, $SnSO_4$ (lent) și $H_2[Sn(OH)_6]$ insolubil. Hidroxizii alcalini la fierbere dizolvă staniul cu degajare de hidrogen și formare a hidroxostanați



$$Sn + 2HO^- + 4H_2O = [Sn(OH)_6]^{2-} + 2H_2$$

Plumbul este stabil la aer datorită formării unui strat protector de oxid.

În prezența apei sau aerului, plumbul se acoperă cu un strat de sulfat, carbonat sau oxid de plumb, strat subțire și dur, care protejează metalul. La cald reacționează ușor cu sulful și halogenii. Plumbul piroforic este mult mai reactiv.

Deoarece azotatul de plumb sau acetatul de plumb sînt săruri solubile, rezultă că metalul va fi ușor și total dizolvat de acizii azotic și acetic.

15.5. UTILIZĂRI

În cap. 15.3 au fost prezentate cîteva forme de carbon, natural sau sintetic, cu foarte importante utilizări în tehnică. La acestea se mai adaugă folosirea cărbunilor amorfi (de pămînt) drept combustibili și materie primă pentru cocs și combustibili gazoși sau pentru obținerea de gaze utilizate în sinteza organică. Diamantul are multiple întrebuințări ca material abraziv și, șlefuit, ca pietre de podoabă. Grafitul este mult folosit ca lubrifiant sau adaos în lubrifianți (ulei grafitat în industria automobilistică și aviatică), conductor electric etc.

Siliciul și germaniul își datorează multiplele utilizări moderne, în primul rînd, proprietăților semiconductoare (construcția de tranzistori, redresoare de mare putere, rezistențe). Aliat cu arsenul, germaniul poate fi utilizat la construcția termometrelor cu rezistență sensibilă în jur de zero absolut.

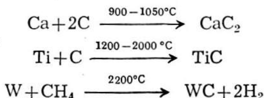
Principalele utilizări ale staniului și plumbului sînt sub formă de aliaje (bronz, plumb moale, plumb tare etc.) pentru confecționarea de piese diferite, lagăre, litere de tipar, iar plumbul moale la fabricarea acumulatoarelor de plumb.

15.6. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Carburi. Denumirea de *carburi* se atribuie compușilor binari ai carbonului cu metale.

Ținînd seama de legătura chimică dintre carbon și metal, carburile se împart în *ionice, interstițiale, intermediare* și *covalente*. Toate carburile se pot prepara prin trei metode:

a) încălzirea metalului cu carbon sau cu o hidrocarbură:

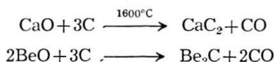


$$Ca+2C \xrightarrow{900-1050°C} CaC_2$$

$$Ti+C \xrightarrow{1200-2000\,°C} TiC$$

$$W+CH_4 \xrightarrow{2200°C} WC+2H_2$$

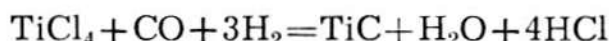
b) încălzirea oxizilor metalici cu cărbune:



$$CaO + 3C \xrightarrow{1600°C} CaC_2 + CO$$

$$2BeO + 3C \longrightarrow Be_2C + 2CO$$

c) carburile metalelor tranziţionale se mai pot prepara prin disociere termică a halogenurilor, în atmosferă de CO şi H_2:



$$TiCl_4 + CO + 3H_2 = TiC + H_2O + 4HCl$$

Carburile metalice (tabelul 15.3) se cunosc la metalele din grupele I, II A şi la aluminiu (Al_4C_3 conţine ionul C^{4-}). Importante sînt acetilurile tip Cu_2C_2, Ag_2C_2, Au_2C_2 sau tip CaC_2, ZnC_2, CdC_2 preparate prin trecerea acetilenei printr-o soluţie amoniacală ce conţine ioni metalici sau încă din alchili de zinc sau cadmiu cu C_2H_2 în soluţie de hidrocarburi.

Din cauza instabilităţii lor, la şoc şi încălzire explodează. Carburile de Cu (I), Ag, Au (I) de tip M_2C_2 sau cele de Zn, Cd de tip MC_2 sînt toate acetiluri.

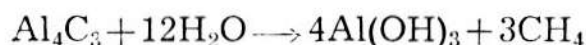
Tabelul 15.3

Carburi metalice şi proprietăţile lor

Formula	Structura	Proprietăţi
	Carburi ionice	
Na_2C_2	Cubică (NaCl) antifluorină	Crist. albe-incolore, $d=1{,}57$ g·cm^{-3}
Be_2C	Antifluorină	Crist. galben-roşu, $d=1{,}90$
CaC_2	Tetragonal	Crist. incolore, impusă este brună, $d=2{,}22$ rezist. la aer. Cu apa formează instantaneu $Ca(OH)_2$ şi C_2H_2
Al_4C_3	Romboedrică stratificată	Crist. galben verde, $d=2{,}36$
	Carburi covalente	
SiC	Cubică (diamant)	Crist. albastru-negru, extrem de dură ~10, infuzibilă, f. stabilă chimic, Material abraziv
B_4C	Atomi B dispuşi icosaedric	Crist negre strălucit., $d=2{,}52$, extrem de dură Inertă chimic
	Carburi interstiţiale	
TC, ZrC	Cubică (NaCl)	Verde (Ti), violet (Zr), $d=5$—6 g·cm^{-3} duritate 8—9, $T_t > 3\,100$
(V, Nb, Ta)C	Cubică (NaCl)	Negre, $d=5$—7—14 durit. 8—10, $T_t > 2\,800$ (V), 3 900 (Nb şi Ta)
Mo, C, WC	Hexagonală	Negre, $d=8{,}8$ şi 15,6, durit. 8—9, $T_t \sim 2\,700$°C
Mo_2, C, W_2C	Hexagonală, stratif. tip CdI_2	Negre, $d=9$ şi 17, durit. 7—9, $T_t \approx 2\,700$°C
Fe_3C	Cubică, rombică	Cenuşie, $d=7{,}4$, $T_t=1\,834$°C

Proprietățile carburilor depind mult de tipul de legături și de structură.

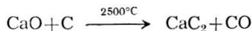
Carburi ionice. Metalele din grupele I, II și III A formează carburi ale căror proprietăți indică legătură predominant ionică între carbon și metal conținînd ioni C^{4-}, C_3^{4-} și C_2^{2-} (tabelul 15.3). Sînt incolore, se descompun în prezența apei sau a acizilor diluați chiar la temperatura ordinară. Anionii formați hidrolizează mai departe dînd *hidrocarburi*. Be_2C și Al_4C_3 conțin C^{4-} și se mai numesc *metanuri*, deoarece prin hidroliză dau metan:



$$Al_4C_3+12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3+3CH_4$$

Carburile conținînd ioni C_2^{2-} se numesc *acetiluri:* Cu_2C_2, Ag_2C_2, Au_2C_2 sau CaC_2, ZnC_2, CdC_2 și se prepară obișnuit prin trecerea acetilenei printr-o soluție amoniacală ce conține ioni metalici sau din alchili de Zn sau Cd și C_2H_2 în soluție de hidrocarburi.

Dintre carburile ionice o foarte mare importanță tehnică o prezintă carbura de calciu sau carbidul — CaC_2, care se prepară din cocs și oxid de calciu la peste 2 500°C, în cuptoare electrice (Combinatul Chimic Tîrnăveni):



$$CaO+C \xrightarrow{2500°C} CaC_2+CO$$

Carbidul se prezintă ca o masă cristalină cenușie, dură, insolubilă în solvenți, cu p.t.=2 500°C. Reacționează instantaneu cu apa eliberînd acetilena și $Ca(OH)_2$. Se utilizează în mari cantități la prepararea acetilenei necesară sudurii autogene sau industriei compușilor macromoleculari.

Carburi interstițiale. Prin inserția atomilor de carbon în rețeaua metalelor tranziționale, fără a o deforma, se obțin carburi interstițiale, frecvent nestoechiometrice (tabelul 15.3). Condiția de a nu-și deforma rețeaua este îndeplinită de metalele grupelor IV, V și VI B (cu excepția cromului), care posedă raze atomice mai mari ca 150 pm. Atomii de carbon prezenți în rețeaua metalului întăresc rețeaua, dovadă că aceste carburi sînt mai dure (duritate 8—10) și au temperaturi de topire mai ridicate (2 400—3 900°C) decît metalele respective. Conductibilitatea electrică a carburilor este asemănătoare metalelor, iar la temperaturi joase devin supraconductibile.

Carburi intermediare între cele ionice și cele interstițiale se cunosc la Cr, Mn, Fe, Co, Ni, care au raze atomice mai mici decît 130 pm. Rețelele acestor carburi sînt diferite de ale metalelor; ele reacționează cu acizii diluați sau cu apa, dînd diferite hidrocarburi.

Carburi covalente. Cu elementele apropiate cu el ca electronegativitate și mărime a razelor atomice, cum sînt siliciul și borul, carbonul formează combinații covalente tipice. Cu beriliul carbonul dă un compus predominant covalent Be_2C.

Carburile de bor și siliciu, obținute în cuptoare electrice din Al_2O_3 și SiO_2 respectiv C, sînt materiale cristaline, albastre negre, foarte dure (10 în scara Mohs), infuzibile, foarte stabile chimic. Se utilizează în mari cantități la fabricarea materialelor abrazive (SiC, carborundul, produs de

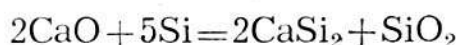
Carbochim-Cluj) sau a celor refractare. Pînă în prezent nu a putut fi obținută o carbură de germaniu.

Siliciuri metalice. Siliciurile sînt, în principal, combinații cu structuri cristaline tipice de aliaje sau combinații intermetalice, legătura dintre elemente fiind predominant covalentă. În cazul în care metalul are rază atomică mai mare ca a siliciului se pot forma și compuși interstițiali, iar siliciurile din grupele I A și II A au caracter predominant ionic.

Prepararea siliciurilor se poate realiza prin mai multe metode:

1) *din elemente*, la 1 000—2 600°C, în cuptoare electrice sub atmosferă inertă: $CaSi_2$, VSi_2, $MoSi_2$, WSi_2, $FeSi_2$, $CoSi_2$, $CuSi_2$ etc.;

2) *reducerea oxizilor metalici* cu siliciu în cuptoare electrice, la 1 300°C. Reacția este posibilă, deoarece Si are o afinitate mai mare pentru oxigen decît metalul:



$$2CaO + 5Si = 2CaSi_2 + SiO_2$$

3) *încălzirea pulberii metalice* la 1 000°C, cu $SiCl_4$ și H_2.

Siliciurile metalelor alcaline și alcalino-teroase reacționează cu apa la cald și cu acizii minerali diluați formînd SiH_4 și hidroxid.

Sînt stoechiometrice, cristalizate în rețea tip fluorină, cenușii, au densități mici (1,1—3,1), durități slabe (3—5), se topesc între 900 și 1 200°C.

Siliciurile metalelor tranziționale nu reacționează cu apa sau cu acizi minerali, cu excepția V_2Si și VSi_2; sînt sensibile la HF. Unele siliciuri reacționează cu amestecuri de acizi, apă regală sau topituri de hidroxizi alcalini. Posedă rețele cristaline variate (fluorină, hexagonale, tetragonale), sînt cenușiu-negru strălucitoare asemănător oțelului. Sînt dure și foarte dure, slab conductibile, greu fuzibile, $1\,300 < T_t < 2\,600$°C.

Hidruri. Hidrurile carbonului se deosebesc, în proprietățile lor, foarte mult de hidrurile celorlalte elemente. Hidrocarburile sînt deosebit de stabile, acest fapt datorîndu-se, în primul rînd, energiei de legătură mari C—C și C—H. Studiul hidrocarburilor aparține chimiei organice.

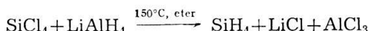
Hidrurile celorlalte elemente din grupa IV A (tabelul 15.4) sînt asemănătoare alcanilor în ce privește tipul de legătură cu orbitali hibrizi sp_3, dar cu o slabă energie.

Tabelul 15.4

Hidruri ale Si, Ge, Sn, Pb

	Si	*Ge*	*Sn*	*Pb*
SiH_4	Silan	GeH_4 German	SnH_4 Stanan	PbH_4 Plumban
Si_2H_6	Disilan	Ge_2H_6		
Si_3H_8	Trisilan	Ge_2H_8		
Si_4H_{10}	Tetrasilan	Ge_4H_{10}		
Si_5H_2	Pentasilan	$Ge_5N{\cdot}_2$		
Si_6H_{14}	Hexasilan	Ge_6H_{14}		
$(SiH)_n$		Ge_7H_{16}		

Silanii și germanii se pot obține în mici cantități din $SiCl_4$ sau $GeCl_4$ prin tratare cu aluminohidrura de litiu, în soluție eterică:



$$SiCl_4 + LiAlH_4 \xrightarrow{150°C,\ eter} SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

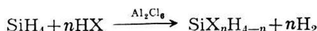
Utilizînd în reacție similară $Cl_3Si—SiCl_3$, se obține *disilan*.

Primii termeni din silani sînt gaze; SiH_4 și Si_2H_6 sînt stabile, ceilalți silani sînt lichide, incolore și foarte reactive. În aer se aprind spontan cu formare de dioxid:



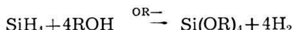
$$Si_4H_{10} + 13/2O_2 \longrightarrow 4SiO_2 + H_2O$$

Silanii și germanii se descompun termic destul de ușor (300—400°C), cu atît mai ușor cu cît masa lor moleculară este mai mare. Sînt agenți reducători puternici. Cu halogenii reacționează cu explozie, dar, prin utilizarea AlX_3 se controlează reacția și se obțin halogenurile respective. Silanul nu hidrolizează cu ușurință în medii acide, dar în prezența $AlCl_3$ (sau a altui acceptor de ioni halogenură) reacția decurge bine:



$$SiH_4 + nHX \xrightarrow{Al_2Cl_6} SiX_nH_{4-n} + nH_2$$

Reacția silanilor cu alcoolii decurge în prezența ionilor alcoxid



$$SiH_4 + 4ROH \xrightarrow{OR^-} Si(OR)_4 + 4H_2$$

În cazul în care R este hidrogenul atunci se formează $Si(OH)_4$ care elimină H_2O și produsul de reacție este SiO_2. Aceste reacții de cataliză bazică indică atacul nucleofil asupra siliciului. Prin substituirea hidrogenului cu radicali organici (CH_3, C_2H_5 etc.) se pot prepara derivații organici, care conțin radicalul *silil*, de exemplu $H_3SiCo(CO)_4$.

Halogenuri. Se cunosc toate halogenurile elementelor grupei a IV-A cu excepția $PbBr_4$ și PbI_4, care nu au putut fi preparate.

Halogenuri încatenate se cunosc în număr mare la carbon, în timp ce siliciul formează fluoruri, bromuri și ioduri cu formula maximă Si_2X_6, dar se combină cu clorul dînd halogenuri pînă la Si_6Cl_{14} ca și la germaniu.

Fluorocarburi. Tratarea hidrocarburilor cu fluor molecular duce la substituirea hidrogenului cu fluor. Reacțiile sînt puternic exoterme și se obțin direct amestecuri de fluorocarburi saturate analoge alcanilor (tabelul 15.5). Energia de legătură C—F este de aproximativ 485 kJ.

Tabelul 15.5

Temperaturi de fierbere ale unor hidrocarburi și fluorocarburi (°C)

T_f, °C	CH_4 —161	C_2H_6 —89	C_3H_8 —42	C_4H_{10} —0,5	C_5H_{12} +36	C_6H_{14} +68	C_7H_{16} +98
T_f, °C	CF_4 —128	C_2F_6 —79	C_3F_2 —38	C_4F_{10} —5	C_5F_{12} +23	C_6F_{14} +51	C_7F_{16} +80

Tabelul 15.6

Halogenuri ale C, Si, Ge, Sn, Pb

Nr. oxid	Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
+4	C_nF_{n+2}	$C_nH_{2n+2}+F_2 \rightarrow C_nF_{2n+2}+H_2$	Gaze sau lichide volatile sol. eter, inst. alc. și apă,	Inerte chimic
+4	SiX_4	$Si+X_2 \rightarrow SiX_4$ $SiO_2+2Cl_2+2C \rightarrow SiCl_4+2CO$ $Ca_2Si+XCl_2 \rightarrow CaCl_2+SiCl_4+$ $+Si_2Cl_6+Si_3Cl_8$	SiF_4 gaz incolor, miros înțepător $SiCl_4$ lichid, mobil incolor, miros sufocant	Sînt hidrolizate repede de apă: $SiF_4+2H_2O \rightarrow SiO_2+4HF$ $SiF_4+2HF \rightarrow H_2[SiF_6]$ $SiF_4+2NH_3 \rightarrow SiF_4 \cdot 2NH_3$ $SiF_4+AlCl_3 \rightarrow SiClF_3$, $SiCl_2F_2$, $SiCl_4$ etc. $SiCl_4+2Al_2O_3=3SiO_2+4AlCl_3$ $SiCl_4+P_2O_5=POCl_3$
	$SiHCl_3$	HCl_g (uscat) $+Si \xrightarrow{380°C} SiHCl_3$ $SiH_4+Cl_2 \rightarrow SiHCl_3+SiH_2Cl_2$	Lichid, mobil, incolor sol. CS_2, CCl_4, $CHCl_3$ sau C_6H_6	$SiHCl_3+H_2O \rightarrow (Si_2O_3H_2)$ reducător eficace $SiHCl_3+C_2H_5OH \rightarrow SiH(OC_2H_5)_2$ $SiHCl_3+OH^- \rightarrow SiO_3^{2-}+3Cl^-+$ $+2H_2O+H_2$
	$SiHBr_3$ $SiHI_3$	Similare triclorsilanului		
	$H_2[SiF_6]$	$SiF_4+2HF \rightarrow H_2[SiF_6]$ (sol) $SiF_4+H_2O \rightarrow H_2[SiF_6]+SiO_2$ $Ba[SiF_6]+H_2SO_4 \xrightarrow[conc.]{}$ $\rightarrow H_2[SiF_6]$ pur	Lichid volatil instabil termic, la 25°C desc. 50% în $SiF_4+(HF)_2$ Ac. f. tare, Sol. 10^{-1} m are $\alpha=0,76$	Sol. apoasă nu conține HF $2M^IOH+H_2[SiF_6] \rightarrow M_2^I[SiF_6]$ Sărurile de Na, K^+ insolubile. Cele de Li și NH_4 solubile. Sînt folosite pt. emailuri sau la sinteze în loc de SiF_4
+4	GeF_4	$GeO_2+HF_{conc} \rightarrow$ soluție clară $\xrightarrow[vaporiz.]{} GeF_4 \cdot 3H_2O(s)$	GeF_4 gaz, condensează într-o masă albă.	$GeF_{4(aq)}+KF \rightarrow K_2[GeF_6]$ Crist. albe, nehigroscopice instab. în alcool, greu sol. în apă
+4	$GeCl_4$	$GeO_2+HCl_{conc} \rightarrow GeCl_4+H_2O$	Lichid incolor, $\rho=1,88$ T_f 83°C	Izomorfe cu $K_2[SiF_6]$ $GeCl_4+H_2O \xrightarrow{lent} GeO_2+HCl$ $GeCl_4+HCl \xrightarrow[conc]{} H_2[GeCl_6]$

	$GeBr_4$ GeI_4	similar $GeCl_4$	$GeBr_4$ Crist. octaedr., T_t 26°C şiGeI_4 cristal. portocaliu	$GeCl_4+Ge \rightarrow {}_2GeCl_2$ Hidrolizează energic
+2	$GeCl_4$	$GeCl_4+Ge \rightarrow 2GeCl_2$	T_t 144°C	
+2	$SnCl_2$	$Sn+HCl_{gaz} \xrightarrow{t^\circ} SnCl_2$	Masă albă, lucioasă T_t 247, T_f 605°C. Sol. apă, alcool, eter, acetonă.	$SnCl_2+H_2O \xrightarrow{evap.} SnCl_2 \cdot 2H_2O_{(s)}$ $SnCl_2+H_2O \rightarrow Sn(OH)Cl+HCl$ $SnCl_{2\,(aq)}+NaCl_{(aq)} \rightarrow$ $\rightarrow Na[SnCl_3]+Na_2[SnCl_4]$ clorostanaţi (II)
+4	SnF_4	$SnCl_4+HF_{(anhidr)} \xrightarrow{t^\circ} SnF_4+4HCl$	Crist. incol., T_t 705°C	
	$SnCl_4$	$Sn+Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} SnCl_4$	Lich. incolor, fumegă în aer, T_t —36, T_f 114°C	$SnCl_4+2H_2O \rightarrow SnO_2+4HCl$ coloid
	$SnBr_4$	$Sn+Br_2 \rightarrow SnBr_4$ $SnBr_4+H_2O \rightarrow SnBr_4 \cdot 4H_2O$	Sol. apă	$SnCl_4+2HCl \rightarrow H_2[SnCl_6]$ $SnCl_4+2NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2[SnCl_6]$ sare pink $SnBr_4+KBr \rightarrow K_2[SnBr_6]$
	SnI_4	$Sn+I_2$ sau $SnCl_4+KI \rightarrow SnI_4$	Crist. albe T_t 33, T_f 203°C Crist. galbene T_t 145°, T_f 346°C Sol. CH_3Cl, CS_2 Alcool eter	$SnI_4+H_2O \rightarrow$ sol. tulbure
	$PbCl_2$	PbO, $Pb(NO_3)_2$, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ } $+HCl \rightarrow PbCl_2$	Crist. albe străl. T_t 498, T_t 954°C Greu sol. apă alcool	$PbCl_2+H_2O \rightarrow PbCl_2$ (6%) + $PbCl^+$ (47%) $+Pb^{2+}$ (47%) $+Cl^-$
	PbI_2	$Pb^{2+}+2KI \rightarrow PbI_2+2K^+$	Foiţe galben interns strat.	$PbI_2+HI_{(aq)} \rightarrow PbI_2 \cdot HI \cdot 5H_2O$
+4	$PbCl_4$	$PbO_2+4HCl \rightarrow PbCl_4+2H_2O$	Lichid T_s 15°, fumegă la aer	$PbCl_4 \rightarrow PbCl_2+Cl_2$ $PbCl_4+2NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2[PbCl_6]$

Fluorocarburile sînt gaze sau lichide volatile, solubile în apă, alcooli, hidrocarburi. Sînt netoxice și extrem de inerte chimic, nereacționînd direct nici la temperaturi foarte ridicate.

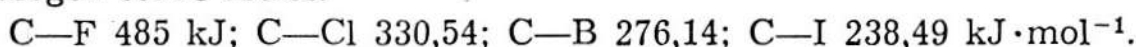
Unele fluorocarburi sînt experimentate pentru a fi utilizate drept sînge artificial (sînge alb), deoarece au mare capacitate de a transporta oxigen. Cea mai mare utilizare tehnică o cunoaște tetrafluoretena $F_2C{=}{=}CF_2$ obținută prin piroliza difluor-clor metanului în tuburi încălzite la roșu:



$$2CHF_2Cl \longrightarrow F_2C{=}CF_2 + HCl$$

Prin polimerizare, tetrafluoretena formează macromolecule liniare cu grad de polimerizare de ordinul miilor (teflon); este solid, gălbui, excepțional de stabil chimic.

Stabilitatea termică și fotochimică a celorlalte halogenuri ale carbonului scade de la CCl_4 și CI_4 deoarece energia de legătură dintre carbon și halogen scade astfel:



C—F 485 kJ; C—Cl 330,54; C—B 276,14; C—I 238,49 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Staniul și plumbul ca și germaniul de altfel, prezintă halogenuri de tip MX_2 și MX_4.

Halogenurile siliciului se prepară prin reacția dintre elemente (tabelul 15.6). Metoda de sinteză a SiF_4 din SiO_2 și HF nu conduce la compus pur deoarece SiF_4 format reacționează instantaneu cu HF trecînd în ion $[SiF_6]^{2-}$, deosebit de stabil. Nici atacul HCl asupra SiO_2 nu este recomandabil pentru sinteza $SiCl_4$ întrucît aceasta hidrolizează rapid. Halogenurile

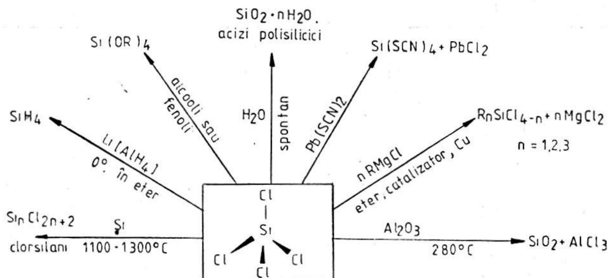


Fig. 15.4. Reacții ale $SiCl_4$.

siliciului hidrolizează deoarece atacul moleculelor de apă asupra orbitalilor *d* ai siliciului este posibil, în timp ce același proces nu se poate realiza la carbon deoarece acesta nu posedă orbitali *d* pe stratul de valență. Reacțiile $SiCl_4$ se prezintă în figura 15.4. Policlorosilanii Si_2Cl_6, Si_3Cl_8 etc. se prepară cel mai bine prin acțiunea Cl_2 asupra Ca_2Si și se separă prin distilare fracționată sau cromatografie. Există și $(SiCl)_x$ preparată prin

descompunerea termică a $Si_{10}Cl_{22}$. Este un solid, galben, cu structură lamelară, stabil la O_2 la 25° dar se aprinde la 98°C în aer. Se dizolvă în KOH cu formare de Cl^-, SiO_3^{2-} și H_2. În soluții acide se scindează în $Si_4(OH)_6$, HCl și H_2.

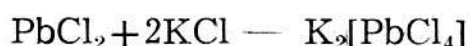
Tetrahalogenurile de germaniu sînt de asemenea cunoscute și asemănătoare celor de siliciu (tabelul 15.6).

Halogenurile de staniu se prepară cel mai bine prin tratarea deșeurilor de staniu cu halogen la cald, cînd rezultă SnX_4 sau cu HCl gaz pentru obținerea $SnCl_2$.

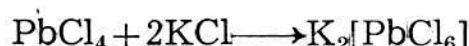
Diclorura de staniu gaz are structură angulară ($\sphericalangle 95°$) la fel ca $SnBr_2$ și SnI_2. Obișnuit se prezintă sub formă de cristale albe solubile în apă. În soluție apoasă este puternic hidrolizată în $SnOH^+$ și H_3O^+ ($K=10^{-2}$) și un reducător energic cu $E°=0{,}15$ V. Reduce ionii metalelor nobile la metal, Fe(III) la Fe(II), NO la NH_2OH, R—NO_2 la RNH_2.

Sărurile de plumb sînt caracterizate prin insolubilitatea lor în apă, excepție făcînd azotatul — $Pb(NO_3)_2$ și acetatul — $Pb(C_2H_3O_2)_2$ care se prepară prin reacția dintre deșeurile de plumb cu acidul azotic diluat cald sau cu acidul acetic. Aceste săruri solubile, în special împreună cu „albul de plumb“ (carbonat bazic — $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ precipitat dintr-o soluție ce conține Pb^{2+} cu carbonați alcalini), reprezintă materiile prime pentru sinteza tuturor sărurilor insolubile de plumb, prin reacții de dublu schimb. De exemplu $PbCl_2$ se prepară comod din $Pb(NO_3)_2$ prin tratare cu soluție HCl urmată de introducerea unui curent de CO_2 care antrenează $PbCl_2$ formată și care distilă nemodificată.

O caracteristică a halogenurilor de plumb, de staniu dar și a celor de germaniu, o constituie adiția de halogenuri alcaline cu formarea halogenometalaților, cum ar fi de exemplu cloroplumbați II și IV ce se pot separa sub formă de cristale stabile la oxigen și apă, spre deosebire de halogenurile simple care nu prezintă stabilitate la aer și de aceea nu pot fi manipulate ușor în practica de laborator sau industrială.

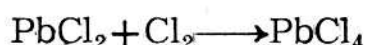


$$PbCl_2 + 2KCl \longrightarrow K_2[PbCl_4]$$

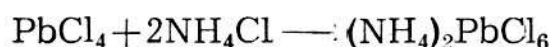


$$PbCl_4 + 2KCl \longrightarrow K_2[PbCl_6]$$

Complecșii de Pb IV se pot prepara ușor prin trecerea unui curent de clor printr-o suspensie de $PbCl_2$ în HCl în prezență de NH_4Cl



$$PbCl_2 + Cl_2 \longrightarrow PbCl_4$$

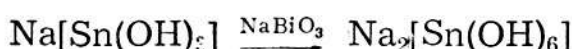


$$PbCl_4 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2PbCl_6$$

Hexaclorostanații se prepară cel mai ușor din $SnCl_2$ cu hidroxid alcalin în exces cînd se formează hidrostaniții, care mai departe sînt oxidați cu $NaBiO_3$ la stanați:

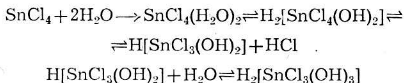


$$SnCl_2 + NaOH \longrightarrow Na[Sn(OH)_3] + 2NaCl$$



$$Na[Sn(OH)_3] \xrightarrow{NaBiO_3} Na_2[Sn(OH)_6]$$

Tetrahalogenurile de Sn și Pb sînt hidrolizate ireversibil de către apă, hidroliza fiind inițiată de coordinarea moleculelor de apă de către atomul de metal:



$$SnCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SnCl_4(H_2O)_2 \rightleftharpoons H_2[SnCl_4(OH)_2] \rightleftharpoons$$

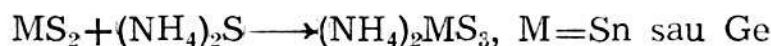
$$\rightleftharpoons H[SnCl_3(OH)_2] + HCl$$

$$H[SnCl_3(OH)_2] + H_2O \rightleftharpoons H_2[SnCl_3(OH)_3]$$

Sulfuri. Elementele grupei IV a se combină direct cu sulful dînd sulfuri. Cu excepția plumbului (PbS) celelalte elemente din grupă formează disulfuri de tip MS_2.

Sulfura de siliciu obținută prin topirea siliciului amorf cu sulf (în absența aerului) este o combinație cu structură macromoleculară, cu tetraedri de SiS_4 la fel ca și sulfura de germaniu. Aceasta din urmă se poate obține prin trecerea H_2S printr-o soluție de GeO_2 puternic acidulată cu un acid tare, pentru a se atinge o concentrație suficientă de Ge^{4+}. Sulfura de staniu însă se obține chiar în soluții slab acide, cu H_2S. Se prezintă ca foițe galben-aurii, hexagonale, stratificate, ca la CdI_2.

Sulfurile de germaniu și staniu se dizolvă în sulfuri alcaline dînd tiogermanați și tiostanați solubili:



$$MS_2 + (NH_4)_2S \longrightarrow (NH_4)_2MS_3,\ M = Sn \text{ sau } Ge$$

Acizii tari descompun ionii tiostanaților precipitînd sulfuri de staniu IV. În hidroxizi alcalini SnS_2 se dizolvă dînd tiostanați și hexahidroxostanați:



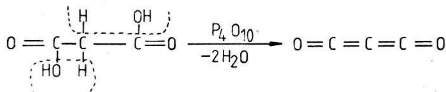
$$3SnS_2 + 6OH^- \longrightarrow 2SnS_3^{2-} + [Sn(OH)_6]^{2-}$$

Plumbul formează PbS-galbenă. Se poate prepara din ioni de plumb cu H_2S. Are o rețea tip NaCl. În aer arde obținîndu-se în principiu PbO. Este insolubilă în apă și acizi diluați, cu excepția acidului azotic diluat care oxidează sulful. Se dizolvă și în HCl concentrat cu degajare de H_2S.

Oxizi ai carbonului, acidul carbonic și derivații acestora. Elementele grupei IV A prezintă mai mulți oxizi, cei mai stabili fiind cei de tipul MO_2, existenți în mai multe forme cristaline mai ales SiO_2, în timp ce GeO_2, SnO_2 și PbO_2 au rețea tetragonală de rutil. Caracterul chimic al dioxizilor este net acid la CO_2 și SiO_2, predominant acid la GeO_2, amfoter (SnO_2) și slab bazic (PbO_2).

Carbonul formează mai mulți oxizi dintre care CO, CO_2, C_3O_2 și $C_{12}O_9$ sînt confirmați cu siguranță.

Dioxidul de tricarbon (suboxidul de carbon) se prepară prin deshidratarea acidului malonic cu P_4O_{10}:



Este un gaz incolor, miros sufocant $T_f = 7°$, $T_t = -107°C$, care impur polimerizează repede într-un solid roșu.

Oxidul de carbon, isoelectronic cu molecula de azot, are formal o triplă legătură între atomii de carbon și de oxigen formată dintr-o legătură tip σ și două legături π, ca la acetilenă. Existența unei triple legături rezultă din constantele de forță (v. cap. 3) ale vibrațiilor de valență. Se

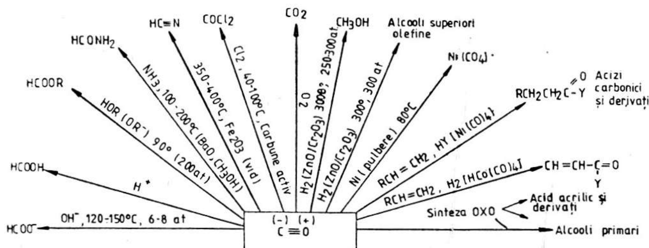
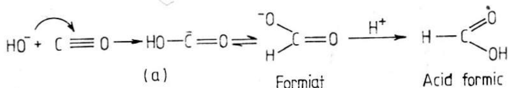


Fig. 15.5. Reacții ale oxidului de carbon.

poate formula și o structură (parțial) ionică, acceptînd că pentru o legătură π ambii electroni provin de la oxigen, deci acest atom rămîne pozitivat în moleculă. Această formulă ionică explicabilă prin unele proprietăți, nu concordă întocmai cu momentul de dipol al moleculei $\mu = 0{,}1$ D neobișnuit de mic. Diagramele de contur ale densității electronice redau însă o formulă inversă și anume cu punctul de greutate al sarcinilor negative la oxigen. Energia de legătură C≡O este de 1 070 $kJ \cdot mol^{-1}$, deci mai mult decît de trei ori energia legăturii simple C—O. Reacțiile de adiție la CO vor decurge deci cu entalpii molare mici și vor avea energii de activare relativ ridicate.

Chimia oxidului de carbon este aceea a reacțiilor de adiție atît nucleofile sau electrofile, cît și radicalice (fig. 15.5).

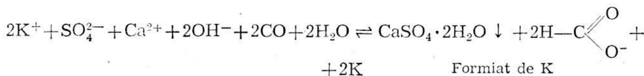
Hidratarea oxidului de carbon decurge cel mai favorabil printr-un atac nucleofil al OH^-:



Ionul de carbeniat (a) format inițial este extrem de reactiv și izomerizează instantaneu în ionul formiat stabil. Reacția de mai sus se conduce în industrie la 120—150°C și 6—8 atm și decurge tot atît de repede ca și absorbția CO_2 în soluții de NaOH. Din amestecul format se degajă HCOOH la tratarea cu H_2SO_4.

În laboratoare se poate prepara ușor CO pur, provocînd reacția inversă, deci de tratare a HCOOH cu K_2SO_4 conc.

Hidratarea CO la formiat poate fi utilizată și pentru sinteza K_2SO_3 din K_2SO_4. Astfel laptele de var $Ca(OH_2)$ se tratează cu CO la 30 atm, cînd se obține formiatul. Dacă se lucrează în prezența de K_2SO_4 se precipită $CaSO_4 \cdot 2H_2O$:



$$2K^+ + SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2OH^- + 2CO + 2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow + 2H{-}C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O^- \end{matrix} + 2K$$

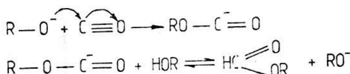
Formiat de K

Prin încălzire în prezența oxigenului, formiatul trece în carbonat:



$$2HCOOK + O_2 \longrightarrow K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Analog cu hidratarea decurge adiția alcoolilor și va fi catalizată tot de baze. Alcoolul etilic în prezența unor cantități mici de alcoolat reacționează cu CO la 90—100°C și 200 atm. Prima etapă o reprezintă tot adiția nucleofilă cu CO, iar ionul carbeniat format primește un proton de la molecula de alcool deoarece are o bazicitate mai mare ca ionul alcoolat. Ionul alcoolat, catalizator, se reformează:



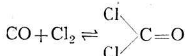
$$R{-}O^- + C{\equiv}O \longrightarrow RO{-}\bar{C}{=}O$$

$$R{-}O{-}\bar{C}{=}O + HOR \rightleftharpoons HC\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OR \end{matrix} + RO^-$$

Esterii acidului formic se folosesc în special ca solvenți, dar și proprietățile lor de insecticide sînt utilizate. Esterul metilic se mai întrebuințează pentru fabricarea formamidei sau a dimetilformamidei și respectiv a acidului cianhidric.

O reacție de adiție la CO de mare importanță tehnică o reprezintă sinteza oxo (hidroformilarea olefinelor) sau carbonilarea olefinelor și a acetilenei (v. cap. 9).

Fosgenul — $COCl_2$ este un gaz, cu miros sufocant, extrem de otrăvitor. Sinteza fosgenului din CO și Cl_2 la 40—50°C în prezența de cărbune activ are mare importanță tehnică:

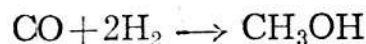


$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\rangle C{=}O$$

Pînă la 200°C echilibrul este deplasat complet spre dreapta, dar cu creșterea temperaturii începe disocierea fosgenului în CO și Cl_2, disociere care este totală pe la 800°C. Fosgenul este foarte reactiv (fig. 15.6).

Esterii acidului carbonic nu pot fi obținuți prin reacția directă cu alcoolii și se prepară doar prin alcooliza fosgenului. Produșii fosgenului cu diferite alte combinații, prezentați în fig. 15.6, au importanța tehnică excepțională la fabricarea policarbonaților, poliuretanilor, cetonelor, esterilor etc.

Hidrogenarea CO conduce la metanol cînd se realizează la 250—300 atm sau mai scăzute, 300°C și în prezența de catalizator ZnO/Cr_2O_3, în reactoare similare celor de la sinteza amoniacului:



$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

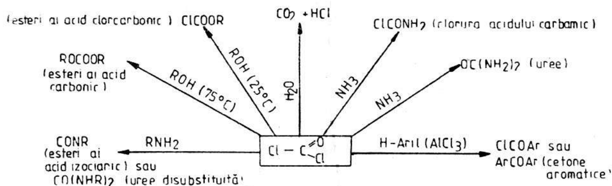


Fig. 15.6. Reacții ale fosgenului.

Același amestec de sinteză $CO + 2H_2$ trecut peste catalizatori de cobalt conduce la *n*-alcani și alchene (sinteza *Fischer—Tropsch),* sinteza care a pierdut mult din importanță în ultimul timp, datorită concurenței procedeelor petrochimice de preparare a acelorași produse.

Dioxidul de carbon, CO_2, se prepară prin arderea carbonului în exces de aer, prin atacul carbonaților cu acizi diluați, prin reforming-ul hidrocarburilor saturate cu vapori de apă în exces, sau prin descompunerea termică a carbonaților sau bicarbonaților:



$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2; \quad 2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Pentru a-l prepara în stare pură se preferă absorbția CO_2 impur în alcanolamine ($HO—CH_2—CH_2—NH_2$) de unde se degajă la încălzire.

Este gaz incolor cu miros și gust slab acid, $d = 1{,}9768\ g \cdot l^{-1}$. Se lichefiază ușor (la 20° sub $p = 56{,}5$ atm), dînd lichid incolor, mobil, $d = 0{,}766$. La presiune normală sublimează la — 78,48°C formînd rețea moleculară cfc. Se dizolvă în apă în funcție de temperatură astfel:

0°	10°	20°	25°	60°	
171	119	88	75,7	36	părți CO_2 la 100 părți apă, la 1 atm.

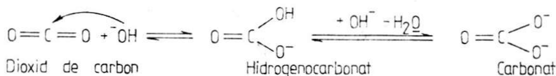
Solubilitatea molară a CO_2, L se calculează cu relația:

$$\log L = 2385{,}73\ T^{-1} - 14{,}0184 + 0{,}0152642\ T.$$

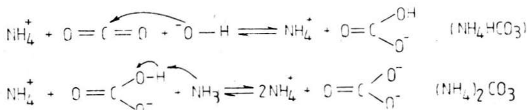
Dioxidul de carbon deși conține legături carbonilice nu este un derivat carbonilic, judecînd după reacțiile sale, deoarece foarte puțini agenți nucleofili sînt capabili să reacționeze direct cu CO_2. Explicația rezidă în structura CO_2, liniară, cu două legături π extinse pe trei centre care, pe lîngă legăturile σ bielectronice-bicentrice, aduc un plus de stabilizare întrucît pentru fiecare legătură pe trei centre există 4 electroni, doi de la

legătura σ și alți doi din legătura π. Din acest motiv lungimea legăturilor C=O este cu 9 pm mai scurtă ca în carbonili și are 113 pm.

Dioxidul de carbon are o importanță imensă în biosinteza hidraților de carbon de către plantele verzi. În laborator însă CO_2 reacționează cu dificultate și importanța sa în sinteza chimică este limitată. Astfel, CO_2 reacționează doar cu baze tari cum sînt hidroxizii, alcoolații (alcoxizii) sau aminele alifatice. Acestea se adiționează la atomul de carbon la fel ca în cazul compușilor carbonilici. Cu ioni OH^- iau naștere hidrogenocarbonații (bicarbonații) sau carbonații neutri:

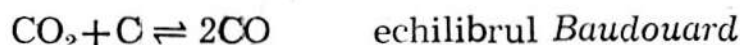


Reacție similară cu soluții apoase de amoniac:



Barbotarea CO_2 într-o soluție apoasă de NH_3 conduce mai întîi la precipitarea NH_4HCO_3 alb, relativ stabil, care trece apoi în $(NH_4)_2CO_3$. Acesta se descompune din nou în NH_4HCO_3 și NH_3. Această comportare este un indiciu că CO_3^{2-} în carbonați solizi și NH_3 în soluție sînt baze de tărie sensibil egală.

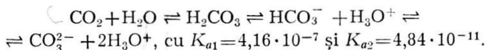
Chimic, CO_2 este relativ inert. Doar cu baze tari reacționează energic dînd carbonați. Trecut peste cărbune înroșit, se reduce la CO în proporții dependente de temperatură:



$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO \qquad \text{echilibrul } \textit{Baudouard}$$

la $t°=$	450	600	650	700	750	800	900	1 000°C
CO_2%	98	77	61,5	42,3	24,7	6,0	2,8	0,7%
CO%	2	23	38,5	57,7	75,3	94,0	97,2	99,3%

Acidul carbonic. Dizolvarea în apă a Cl_2 are loc predominant fizic — molecule de CO_2 hidratate — și parțial chimic:



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2H_3O^+, \text{ cu } K_{a1} = 4{,}16 \cdot 10^{-7} \text{ și } K_{a2} = 4{,}84 \cdot 10^{-11}.$$

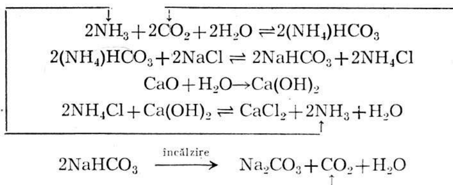
Speciile existente în soluții sînt dependente de pH-ul soluției (v. cap. 7). Compusul H_2CO_3 nu poate fi izolat din soluții apoase, dar prin reacția dintre $NaHCO_3$ și HCl în eter anhidru la — 78°C se poate precipita un compus cu formula $H_2CO_3 \cdot (C_2H_4)_2O$, cristale albe care se descompun la —10°C, care este *eteratul acidului carbonic.*

Viteza de reacție a CO_2 cu H_2O este mică și de aceea trebuie să se facă distincție între proprietățile chimice ale soluției apoase — un acid foarte slab, ușor deplasabil de către acizii mai tari — și cele fizice, și anume îndepărtarea ușoară a CO_2 din soluție la încălzire sau la barbotarea cu un curent de aer.

Fiind un acid bibazic, H_2CO_3 formează două tipuri de săruri: acide, ce conțin ionul hidrogenocarbonat HCO_3^- (numit încă și *bicarbonat*) și neutre posedînd ionul carbonat CO_3^{2-}. Bicarbonații cunoscuți sînt ai metalelor alcaline și ai NH_4^+. Toți sînt compuși ionici, solizi, albi, solubili în apă cu excepția $NaHCO_3$ greu solubil. Soluțiile apoase sînt bazice din cauza hidrolizei. În soluție se formează și bicarbonați ai metalelor alcalino-teroase, dar aceștia nu pot fi izolați în stare solidă. Existența $Ca(HCO_3)_2$ în soluție ca urmare a reacției $CaCO_3+CO_2+H_2O$ are o importanță covărșitoare pentru natură, explicînd fenomenele carstice (formarea peșterilor, a avenelor, dolinelor, ponoarelor etc.) și compoziția apelor minerale.

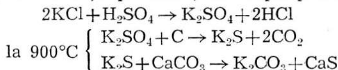
Carbonații neutri sînt combinații solide, albe, stabile la încălzire. Cei ai metalelor alcaline și de taliu sînt solubili în apă și hidrolizați, toți ceilalți sînt insolubili. Carbonații solubili se topesc fără descompunere, dînd lichide mobile, agresive, folosite la dezagregarea unor roci. Carbonații insolubili se descompun la încălzire în oxid MO și dioxid de carbon. Temperatura de descompunere este de ordinul a 7—900°C. În practică se utilizează mult descompunerea $CaCO_3$ sau a dolomitului — $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ la fabricarea sodei, a varului, a zahărului etc.

Carbonatul de sodiu se fabrică astăzi în cantități imense, exclusiv prin procedeul *Solvay*, care se bazează pe un echilibru ionic în care bicarbonatul de sodiu — cu o solubilitate mică în prezența NaCl — se poate separa. Materiile prime sînt NaCl și $CaCO_3$ (care disociază în CO_2 și CaO), iar produsul final este Na_2CO_3. Rezultă ca produs secundar $CaCl_2$:



Carbonatul de sodiu formează trei hidrați: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ stabil pînă la 32,5°C, $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ stabil între 32,5 și 35,4°C și $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ stabil peste 35,4°C. (România este o mare producătoare și exportatoare de sodă calcinată și de instalații industriale pentru fabricarea acesteia).

Carbonatul de potasiu nu poate fi fabricat după procedeul *Solvay*, deoarece bicarbonatul de potasiu este prea solubil în apă. Se poate obține fie din cenușa plantelor, fie după procedeul *Leblanc:*



$$2KCl + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2HCl$$

$$\text{la } 900°C \begin{cases} K_2SO_4 + C \rightarrow K_2S + 2CO_2 \\ K_2S + CaCO_3 \rightarrow K_2CO_3 + CaS \end{cases}$$

O metodă elegantă este reacția cu formiat prezentată la proprietățile CO.

Carbonatul de potasiu este mai solubil în apă decît cel de sodiu. Cristalizează cu 3 și cu o moleculă de apă. Este delicvescent în condiții ordinare de temperatură și umiditate atmosferică.

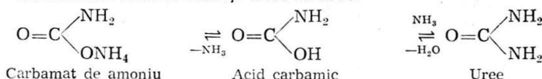
Denumirea de carbonați bazici se atribuie combinațiilor care în stare solidă conțin și ioni OH^-, cum ar fi: $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 9H_2O$ care precipită dintr-o soluție ce conține magneziu, la adăugarea unui carbonat alcalin. Se cunosc și carbonați bazici de Zn (alb), de plumb ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ — ceruza), de nichel (verde), de cobalt (roșietic). La o încălzire cu soluție de bicarbonat, se precipită carbonații normali.

Derivați ai acidului carbonic. Acidul carbamic $OC\begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}$ derivă de la H_2CO_3, prin înlocuirea unei grupări OH cu NH_2. Deoarece OH și NH_2 sînt izoelectronice și izostere se formează frecvent compuși izostructurali; acidul carbamic liber nu este cunoscut însă se cunosc sărurile sale care sînt izolabile, dar se descompun cu apa formînd ioni NH_4^+ și CO_3^{2-}. Carbamatul de amoniu se formează ca intermediar la sinteza ureei, din CO_2 și NH_3, la 150 atm și 150—250°C:



$$2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_2COONH_4 \quad \Delta H = -159\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Carbamatul este instabil și trece în uree:



$$O{=}C\begin{matrix} NH_2 \\ ONH_4 \end{matrix} \underset{-NH_3}{\rightleftharpoons} O{=}C\begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} \underset{-H_2O}{\overset{NH_3}{\rightleftharpoons}} O{=}C\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

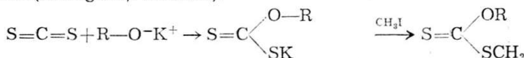
Carbamat de amoniu — Acid carbamic — Uree

— *Acidul xantogenic (ditiocarbonic) și acidul ditiocarbamic* sînt compuși analogi cu H_2CO_3 în care atomii de oxigen sînt înlocuiți cu atomi de sulf:



acid xantogenic: $S{=}C\begin{matrix} OR \\ SH \end{matrix}$ acid ditiocarbamic: $S{=}C\begin{matrix} SH \\ NH_2 \end{matrix}$

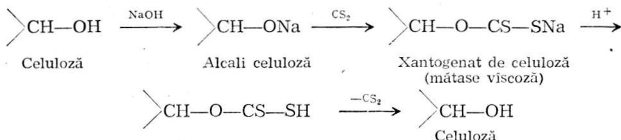
Foarte importanți sînt esterii acidului xantogenic preparați din sulfură de carbon și alcoxid de sodiu sau de potasiu sub formă de săruri de sodiu sau potasiu. Acestea, tratate mai departe cu halogenuri de alchil, conduc la diesteri (xantogenați de alchil):



$$S{=}C{=}S + R{-}O^-K^+ \rightarrow S{=}C\begin{matrix} O{-}R \\ SK \end{matrix} \xrightarrow{CH_3I} S{=}C\begin{matrix} OR \\ SCH_3 \end{matrix}$$

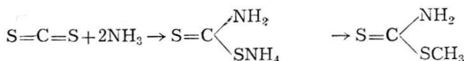
Sarea de potasiu a xantogenatului de etil (C_2H_5OCSSK) servește la flotația minereurilor.

Xantogenatul de celuloză se prepară din alcaliceluloze (celuloză chimică tratată cu soluție concentrată de hidroxid de sodiu) și sulfură de carbon. Se obține o soluție galben-brun vîscoasă denumită *vîscoză*. Din xantogenat de celuloză în soluție de NaOH 10% se poate regenera celuloza prin trecerea sa printr-o filieră, într-o baie de acid sulfuric 10—12%:

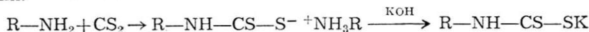


Procedeul descris conduce la obținerea celofibrei (mătase vîscoză) tăiată în fibre scurte și toarsă ca bumbacul (CFA Brăila, Vîscofil București etc.).

Acidul ditiocarbamic se poate izola la temperaturi sub 20°C sub formă de sare de amoniu, în urma combinării sulfurii de carbon cu amoniacul:

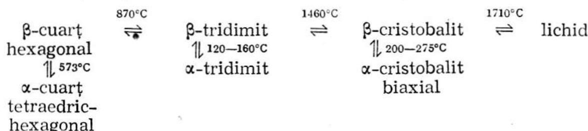


Prin reacția sulfurii de carbon cu amine primare și secundare se obțin ditiocarbamați N — substituiți sub formă de săruri cu amina respectivă; în prezența unui mol de hidroxid alcalin se obțin sărurile cu metalul alcalin.



Sărurile de zinc și de fer ale ditiocarbamaților au excelente proprietăți fungicide și sînt utilizate pe scară largă în horticultură.

Oxizi ai siliciului, acidul silicic și silicații. *Dioxidul de siliciu* (SiO_2) apare în natură în mari cantități (12%), în special sub formă de cuarț și cristobalit, dar are 7 forme cristaline enantiotrope:



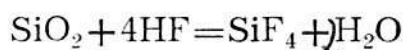
Dioxidul de siliciu gaz are structura CO_2, dar a cuarțului (stabilită prin röntgenografie) constă din atomi de siliciu înconjurați tetraedric de atomi de oxigen, fiecare oxigen fiind comun la doi tetraedri.

O legătură Si—O are 465 kJ, în timp ce o legătură dublă Si=O are 640 kJ deci mai puțin decît dublul legăturii Si—O. Aceste cifre pledează pentru acceptarea că în cuarț legătura Si—O are un apreciabil caracter de dublă legătură.

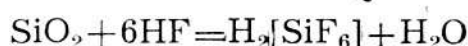
Atomii de siliciu la tridimit sînt plasați ca în cristalul de diamant, dar la cuarț și cristobalit sînt dispuși după o elice, din care cauză există izomeri optici (*d* și *l*).

În natură există peste 500 forme de cuarț. Forma mai frecvent întîlnită este cea prismatic hexagonală cu două piramide de bază denumit *cristal de stîncă* și care este incolor și transparent.

Cuarțul este dur (7 în scara *Mohs*), densitate 2,649, rezistent chimic datorită structurii sale cristaline. Este o anhidridă deoarece cu oxizii metalici formează săruri. Este atacat de fluor trecînd în SiF_4 volatilă; la fel reacționează cu HF:

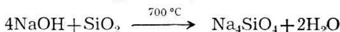


$$SiO_2+4HF=SiF_4+2H_2O$$

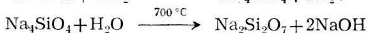


$$SiO_2+6HF=H_2[SiF_6]+H_2O$$

Hidroxizii alcalini atacă greu SiO_2 dacă nu este hidratat:

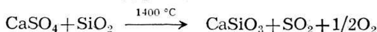


$$4NaOH+SiO_2 \xrightarrow{700\,°C} Na_4SiO_4+2H_2O$$



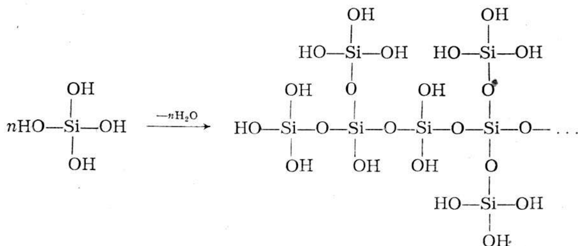
$$Na_4SiO_4+H_2O \xrightarrow{700\,°C} Na_2Si_2O_7+2NaOH$$

La temperaturi înalte reacționează cu fosfații, aluminații sau sulfații, formînd de obicei metasilicați, proces întîlnit la formarea zgurelor:



$$CaSO_4+SiO_2 \xrightarrow{1400\,°C} CaSiO_3+SO_2+1/2O_2$$

Acidul silicic. Existența unor combinații cu compoziția $Si(OH)_4$ sau H_2SiO_3 nu a putut fi constatată decît în anumite condiții. Spre exemplu la hidroliza SiH_4, $SiCl_4$ și $Si(OCH_3)_4$ se admite formarea acidului silicic $Si(OH)_4$. La fel, acidularea unei soluții de silicat de sodiu duce — în primul moment — la obținerea $Si(OH)_4$. Acest acid, foarte slab (K_a=circa 10^{-10}), nu poate fi izolat și, în funcție de condițiile de obținere, trece mai repede sau mai greu în agregate cu structuri macromoleculare, tridimensionale formînd un sol:



Dimensiunile inițiale ale macromoleculelor sînt mici și de aceea solul format este solubil în apă. Pe măsură ce eliminarea de apă avansează se formează adevărați acizi polisilicici și solul coagulează obținîndu-se un *gel* (masă gelatinoasă translucidă ce conține încă multă apă).

Eliminarea apei se poate face cu ușurință la încălzire, obținîndu-se o masă amorfă, dură, translucidă care poartă numele de *silicagel*.

Tendința mare de policondensare a acidului silicic monomer format inițial, care se realizează chiar în prezența apei, explică de ce nu se poate obține acidul pur, corespunzător formulei $Si(OH)_4$, și, pe de altă parte, aduce un serios argument pentru acceptarea structurii macromoleculare a silicaților naturali sau tehnici.

Silicați. Încălzirea unui carbonat alcalin (sau hidroxid de sodiu) cu dioxid de siliciu (cuarț sau nisip) la aproximativ 1 300°C conduce la un amestec de silicați alcalini (CO_2 este eliminat). La un conținut ridicat în alcalii, topitura este solubilă în apă, dar este insolubilă la un slab conținut în Na.

Solubilitatea silicatului de sodiu obținut se datorește unor compuși simpli ca: Na_4SiO_4, $Na_2Si_2O_3$, $Na_2Si_2O_5$, iar insolubilitatea este cauzată de prezența anionilor polimeri. După răcire topitura de mai sus are aspectul unei sticle ordinare brune, de butelii și se numește *sticlă solubilă*. Solubilitatea ei crește cu temperatura și la 140—160°C „sticla" obținută se dizolvă dînd soluții vîscoase. Reacția soluției este bazică, acidul silicilic fiind un acid foarte slab, iar sărurile sale sînt puternic hidrolizate. Din soluție se poate izola un compus cristalizat cu formula $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$. Soluția de sticlă solubilă se utilizează mult ca adaos în detergenți, ca liant în zugrăveli pe zidărie, la fabricarea unor chituri sau la fabricarea silicagelului.

În ionul ortosilicat SiO_4^{4-}, siliciul este coordinativ saturat și nu mai poate suferi autopolimerizări.

Topind un oxid metalic MO cu SiO_2 în raport molar 1 : 1 se obține metasilicat:



$$MO + SiO_2 \rightarrow MSiO_3$$

Modificînd raportul la 2 : 1 se formează ortosilicat M_2SiO_4, iar în raport 1,5 : 1 conduce la *pirosilicat* — $Si_2O_7^{6-}$ care trebuie privit ca un aduct între SiO_4^{4-} și SiO_3^{2-} legați printr-o punte de oxigen. (Despre silicații naturali v. cap. 4).

Oxizi și oxocompuși de germaniu, staniu, plumb. *Dioxidul de germaniu* se prepară prin oxidarea pulberii de germaniu cu oxigen la roșu sau cu acid azotic diluat. Apare ca o pulbere albă, microcristalină, avînd T_t=1 115°C. Prin răcire, topitura formează sticlă. GeO_2 este foarte greu solubil în acizi, dar în hidroxizi alcalini se dizolvă cu formarea de ioni condensați, $Ge_2O_{11}^{2-}$. Ge_2O_2 reacționează greu cu HCl conc. pentru a forma $GeCl_4$.

Din topiturile dioxidului de germaniu cu oxizi sau carbonați bazici se prepară *germanați* și s-au putut separa compuși cu stoechiometria: Na_2GeO_3, T_t 1083°; Li_2GeO_3, T_t 1 239°; $Na_2Ge_2O_5$, T_t 799° sau $Na_2Ge_4O_9$

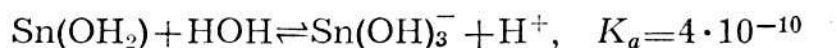
T_t 1 059°C. Din soluții apoase se prepară metagermanați hidratați. La prepararea GeO_2 din $GeCl_4$ prin hidroliză se formează un gel care prin ședere în apă trece în mari particule solide. Deci GeO_2 nu formează hidrați.

Adăugarea de H_2O_2 la soluții de germanați conduce la prepararea de compuși cristalini, cu formulele $K_2Ge_2O_5 \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$ sau $Na_2GeO_3 \cdot 2H_2O_2 2H_2O$ care nu sînt combinații peroxo ci compuși de adiție dintre germanați (germaniți) și apă oxigenată.

Dioxidul de staniu este trimorf: tetragonal (în natură ca mineral casiterit) rombic și hexagonal. SnO_2 pur este alb, sublimează la peste 1 800°C, fără a se topi. Este insolubil în apă în soluții de acizi sau de baze. Se dizolvă ușor în topituri de hidroxizi alcalini sau cu amestec de Na_2CO_3 și S, cînd formează tiostant $Na_2S_2S_3$. Adus la roșu în curent de clor trece în $SnCl_4$. Este mult întrebuințat pentru obținerea staniului, în emailuri, sticle opace etc.

Proprietățile dioxidului de staniu depind de modul de preparare astfel: prin hidroliza lentă a sărurilor de staniu (IV) și la joasă temperatură, se obține α-oxidul destul de solubil în acizi și baze, deci cu caracter amfoter, în timp ce la o hidroliză la temperatură înaltă sau prin acțiunea acidului azotic asupra metalului se obține SnO_2 (β-oxid) inert. Studiile actuale cu raze X au arătat că ambele forme de SnO_2 au rețea de rutil, deci comportarea chimică diferită nu trebuie căutată în structura cristalină, ci în apa absorbită, în diferențele în ce privește dimensiunea particulelor din rețea și în natura, respectiv, suprafața particulelor.

Soluțiile apoase de Sn (II) tratate cu carbonat sau cu hidroxid alcalin separă un precipitat alb greu solubil: $Sn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_2$. Hidroxidul de staniu (II) este amfoter: în HCl se dizolvă cu formare de $SnCl_2$, iar în baze cu adiție de OH^-. Pentru procesul:



$$Sn(OH_2) + HOH \rightleftharpoons Sn(OH)_3^- + H^+, \quad K_a = 4 \cdot 10^{-10}$$

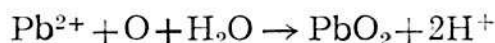
Se pot izola compuși, $Na[Sn(OH)_3]$, $Ba[Sn(OH)_3]_2$, sub formă de cristale incolore. Hidroxostanații (II) sînt puternic reducători, trecînd în hidroxostanați (IV).

Încălziți atent se descompun la fel ca și soluțiile lor apoase, separînd o pulbere închisă, gris-neagră, de oxid SnO. În aer, la 550°C, $SnO \rightarrow SnO_2$.

Plumbul prezintă mai mulți oxizi: PbO — numit *litargă* sau *masicot*, dioxidul (PbO_2) și miniul de plumb (Pb_3O_4).

— *Litarga* se obține industrial suflînd aer peste plumb topit (afinare). La temperatură înaltă (peste punctul de topire al oxidului de plumb 884°C) se obțin foițe compacte, rombice galben intens. La temperatură mai joasă rezultă oxid de plumb amorf, galben (masicot). Tot masicot se obține și la calcinarea carbonatului, a azotatului sau a miniului. Redus cu cărbune, la 400—500°C, PbO trece în plumb metalic, iar încălzit cu aer formează miniu. În apă PbO este greu solubil. În acizi se dizolvă formînd săruri de Pb (II). În hidroxizi alcalini concentrați se dizolvă, de asemenea, cu formare de trihidroxoplumbați (II): $Na[Pb(OH)_3]$ sau $Na_2[Pb(OH_4]$ asemănător trihidroxostanaților (II).

— *Dioxidul de plumb* (PbO_2), pulbere cristalină brun închis-neagră, insolubilă în apă, se obţine la oxidarea sărurilor de Pb (II) cu clor sau hipoclorit de calciu sau încă electrolitic la anod:



$$Pb^{2+} + O + H_2O \rightarrow PbO_2 + 2H^+$$

Prin încălzire trece în miniu (Pb_3O_4) şi oxigen. Topirea PbO_2 împreună cu hidroxizi alcalini conduce la plumbaţi, cunoscuţi sub trei compoziţii: M_4^I [PbO_4], M_2^I [PbO_3] şi M_2^I [$Pb(OH)_6$].

Dioxidul de plumb este un puternic oxidant. Cu HCl pune în libertate clor. Frecat cu sulf sau fosfor le aprinde (de aceea se utilizează în industria chibriturilor). Nu este peroxid.

Miniul (Pb_3O_4) obţinut prin încălzirea masicotului la aer se poate descompune termic cu degajare de oxigen ($\approx$550°C). Are o frumoasă culoare roşie vie. Este insolubil în apă. Studiul cu raza X a arătat că miniul conţine ioni $2Pb^{2+}$, Pb^{4+} şi $4O^{2-}$ — într-o structură de spinel invers. Se utilizează pe scară largă la acoperiri anticorozive şi estetice ale suprafeţelor metalice.

La tratarea soluţiilor apoase de Pb(II) cu baze, precipită $Pb(OH)_2$, amfoter, similar cu cel de staniu.

Oxosărurile mai importante sînt cele ale plumbului, cu număr de oxidare +2, în timp ce plumbul +4 se întîlneşte de predilecţie în compuşi organici de forma PbR_4. Ionul liber Pb^{4-} apare alb în concentraţii extrem de mici, în soluţii avînd mare tendinţă de a coordina ioni negativi (patru sau şase). Ionul Pb^{2+} incolor este răspîndit, sărurile sale fiind greu solubile. Sărurile de Pb^{2+} au mare tendinţă să atragă oxizi sau hidroxizi de plumb formînd săruri bazice de multe ori de tip μ, deci cu punţi de OH sau de oxigen. Cea mai importantă sare bazică este carbonatul bazic $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$.

— *Sulfatul de plumb* ($PbSO_4$), alb, oxalatul de plumb alb (PbC_2O_4) şi cromatul de plumb ($PbCrO_4$) galben, au o solubilitate foarte mică, asemănătoare sărurilor corespunzătoare de bariu (ionul Pb^{2+} are $r=$ $=120$ pm şi $Ba^{2+}=135$ pm).

— *Carbonatul bazic* se prepară din plumb metalic cu vapori de acid acetic şi CO_2 sau prin introducere de CO_2 într-o soluţie de acetat de plumb, obţinut în prealabil prin atacul soluţiei de acid acetic la fierbere asupra plumbului. Se prezintă ca o pulbere albă, densă, amorfă cu compoziţia $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Se utilizează foarte mult ca pigment alb.

— *Cromatul de plumb*, pigment foarte apreciat, se prepară prin amestecarea soluţiei de acetat de plumb cu soluţie de acid sulfuric, cînd precipită repede o pulbere galbenă. Dacă soluţia de dicromat este neutră, precipită cromat cu tonuri mai închise.

Singurele săruri uşor solubile sînt *azotatul* — $Pb(NO_3)_2$ şi *acetatul de plumb* — $Pb(C_2H_2O_3)_2 \cdot 3H_2O$. Primul se obţine prin dizolvarea oxidului de plumb în acid acetic fierbinte. De remarcat că, deşi solubil, acetatul de plumb ionizează foarte slab.

Elementele în starea de oxidare +4 formează puține oxosăruri. *Sulfatul de staniu* (IV), $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, poate fi cristalizat din soluțiile obținute la oxidarea sulfatului de staniu (II). Este puternic hidrolizat în apă; sulfatul de plumb IV, $Pb(SO_4)_2$, se prepară electrolitic, iar tetraacetatul de plumb stabil se obține sub formă de ace albe prin răcirea soluțiilor de Pb_3O_4 sau $Pb(SO_4)_2$ în acid acetic fierbinte. Similar se pot obține propionat, butirați de Pb IV. Acetatul se folosește ca agent oxidant puternic și selectiv în chimia organică.

Combinații complexe. Odată cu halogenurile și oxocompușii s-au prezentat și halogeno-complecșii ca și hidroxocomplecșii mai importanți. Ionii octaedrici $[MF_6]^{2-}$ sînt foarte stabili mai ales la siliciu, dar și la germaniu.

Nici un alt halogen nu formează cu siliciul complecși atît de stabili ca $[SiF_6]^{2-}$, dar ionii $[MX_6]^{2-}$ sînt stabili cu alți liganzi decît fluorul. În acest sens au fost prezentați deja hidroxo- și halogenogermanații, stanații și plumbații de tip $(NH_4)_2[PbCl_6]$.

Halogenuri complexe ca $K[SnCl_3]$, $K_3[SnCl_4]$, $K_2[PbCl_4]$ și $(NH_4)_2[PbCl_4]$ se pot prepara ușor din dihalogenuri. Fluorocomplecșii plumbului au formule dependente de metal. Astfel, din KF cu PbF_2 se obține $K_4[PbF_6]$, dar RbF și CsF formează $MPbF_3$ cu structură de perowskit.

Fluorurile de potasiu și rubidiu dau frecvent compuși nestochiometrici $M_nPb_{1-n}F_{2-n}$, unde n este cuprins între 0,2 și 0,3. Dimensiunile relative ale particulelor joacă aici rolul determinant, deoarece acești compuși au structură inversă ca a AgI, cu ioni suplimentari de fluorură implementați în rețea.

Halogenoanionii complecși ai plumbului sînt nestabili în apă, total hidrolizați. Se poate conclude că tetrahalogenurile de Si, Ge și Sn formează compuși de adiție cu atomii donori, mai ales cu oxigenul și azotul. Spre exemplu dipiridil-tetraclorgermaniu. Există și complecși cu raportul Si—N de 1 : 1 care pot fi formulați ca săruri: $[H_3SiN(CH_3)_3]^+I^-$. Alcoxizi de forma $M(OC_2H_5)_4$ și esteri $M(OCOCH)_3)_4$, unde M=Si, Ge, Sn, Pb, sînt de asemenea cunoscuți. Cu β-dicetonele cum ar fi acetilacetona, siliciul, formează cationi complecși cu simetrie octaedrică $[Si(acac)_3]^+$.

Ionul de siliciu-acetilacetonat și similar cel de germaniu există sub formă de izomeri optici *dextro* și *levo*.

După cum am văzut, staniul formează anioni complecși și cu toți halogenii. Halogenurile de staniu schimbă ușor halogenul cu grupe alchil-, formînd $I_2Sn(C_2H_5)_2$ sau $Sn(C_2H_5)_4$.

Compuși element-organici. Siliciul are o apreciată capacitate de a forma derivați organo-silicici, studiați în ultimul timp din ce în ce mai mult și cu importante aplicații tehnice. Combinații asemănătoare de la Ge, Sn și Pb și-au găsit deja utilizări remarcabile.

Reactivitatea mare a compușilor organici ai siliciului se explică prin caracteristicile legăturii C—Si. Deși energia acestei legături este mare, ea poate fi destul de ușor ruptă, ținîndu-se cont că este o legătură polară

C^{-}—Si^{+} și orice agent nucleofil atacă siliciul și orice agent electrofil atacă carbonul; în plus existența orbitalilor *d* neocupați la siliciu facilitează reacțiile.

Siloxani (Siliconi). Comparînd reacțiile date de compușii carbonului și ai siliciului observăm importante deosebiri. Spre exemplu brom-metanul (CH_3—Br) dă prin hidroliză metanol (CH_3—OH). În schimb de la brom-silan nu se poate obține silanolul (SiH_3—OH) deoarece acesta reacționează imediat cu molecule similare formînd disiloxanul, cu formulă analogă unui eter.



$$SiH_3{-}OH + SiH_3{-}OH \longrightarrow H_3Si{-}O{-}SiH_3 + H_2O$$

Legătura — Si—OH este nestabilă, indiferent de natura celorlalți trei atomi legați de siliciu, și elimină apă, atomii de siliciu unindu-se între ei prin intermediul atomilor de oxigen.

Reacția de mai sus este o reacție fundamentală în chimia siliciului. Produsul final este un siloxan polimer —SiH_2—O—SiH_2—O—SiH_2——O— ... cu formula generală $(SiH_2O)_n$.

O foarte mare importanță tehnică o prezintă fabricarea halogenurilor de alchil sau aril ale siliciului și aceasta datorită reacțiilor lor de hidroliză. Acești compuși se pot obține prin reacții *Grignard*, plecînd de la $SiCl_4$ sau prin trecerea clormetanului la 300—350°C peste un amestec de siliciu și cupru (Rochow). Se obține un amestec de metil-clor-silani (cuprul este catalizator):

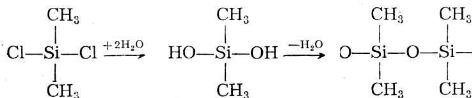


$$Si + 2CH_3Cl \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2$$



$$2(CH_3)_2SiCl_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiCl + CH_3SiCl_3$$

Halogenurile obținute sînt lichide și hidrolizează ușor (reacția este preferabil să fie condusă în solvenți inerți), formînd silanoli ca intermediari, care la rîndul lor condensează formînd catene de siloxani:



$$Cl{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}{-}Cl \xrightarrow{+2H_2O} HO{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}{-}OH \xrightarrow{-H_2O} O{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}{-}O{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}{-}$$

În anumite condiții au putut fi izolați și silanolii intermediari R_3SiOH, $R_2Si(OH)_2$, $RSi(OH)_3$, dar, după cum am amintit, tendința lor de condensare este foarte mare. Natura produșilor finali depinde de condițiile de hidroliză și s-au putut obține polimeri liniari, ciclici etc. cu mase molare diferite. De obicei, se controlează viteza reacției de hidroliză, în scopul obținerii de polimeri cu anumite proprietăți fizice. Astfel se cunosc siloxani lichizi, elastici sau solizi cu o mare stabilitate termică, importante proprietăți dielectrice și deosebită rezistență la atacul chimic și la oxidare.

Acești produși au denumirea comercială de *siliconi* (inițial s-a crezut că au formula unor cetone ale siliciului $CH_3Si{=}O$ și de aici denu-

mirea) și radicalul organic este CH_3. Pentru scopuri anumite R poate fi altă grupă alchil sau grupe fenil.

Germaniul, staniul și plumbul formează compuși aril și alchil similari. În cap. 9 au fost prezentați compuși ai staniului. Pentru aceeași serie de compuși, alchilii de plumb au stabilitatea termică și chimică cea mai scăzută, concordant cu polaritatea legăturii M—C.

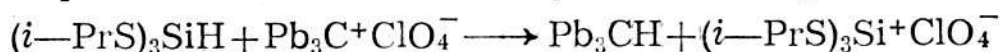
Un bun exemplu în acest sens îl constituie tetraetilul de plumb: $Pb(C_2H_5)_4$ sau $Pb(CH_3)_4$ utilizați ca antidetonanți în benzine adaos 0,08%, tocmai datorită stabilității lor termice scăzute. Industrial se obțin $Pb(C_2H_5)_4$, sau $Pb(CH_3)_4$ plecîndu-se de la bromură de etil (sau metil) cu aliaje sodiu-plumb în autoclave, la 80—100°C, fără solvent sau cu toluen (pentru CH_3Cl). Reacțiile sînt complicate și încă incomplet elucidate.



$$4NaPb + 4RCl = R_4Pb + 3Pb + 4NaCl$$

Întrucît 3/4 din plumbul inițial nu reacționează, se aplică și alte procedee de fabricație, în special electroliza $NaPbEt_4$, cu anod de plumb și catod de mercur. Sînt lichide nepolare vîscoase, incolore, stabile în absența luminii. Sînt extrem de toxice. Se fabrică la Combinatul Petrochimic Teleajen.

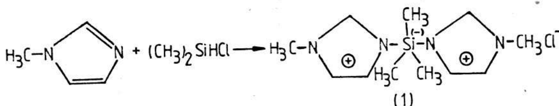
Un cation de silil a fost obținut pentru prima oară în soluție în 1983. Prepararea sa se bazează pe o extracție a hidrogenului



$$(i\text{—PrS})_3SiH + Pb_3C^+ClO_4^- \longrightarrow Pb_3CH + (i\text{—PrS})_3Si^+ClO_4^-$$

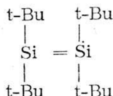
dintr-un compus al siliciului stabilizat de altfel prin legături cu sulful. Caracterizarea cationului silil a fost efectuată spectroscopic cu ajutorul ^1H, ^{13}C—RMN, UV, IR ca și prin măsurători de masă moleculară și de conductibilitate.

Siliciul pentacoordinat într-o sare simplă, aciclică, a fost observat în 1984. Compusul (1) ia naștere din N-metilimidazol și clordimetilsilan:



Compusul (1) este stabil la aer cînd este pur, însă hidrolizează repede.

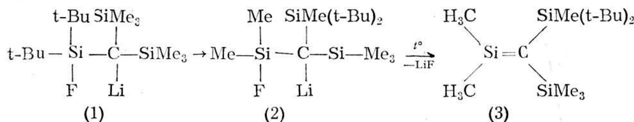
Compuși cu legături duble Si=Si numiți *silene* sau *disilene* (stabile la temperatura ordinară) au fost obținuți abia în 1983, iar germene sau digermene cu legături Ge=Ge, în 1984. Astfel, s-a sintetizat tetramesitilsilena (*mesitil*=1, 3, 5 trimetil benzen) care manifestă termocromie. Prin încălzire, se transformă în benzosilicobutan și reacționează cu oxigenul formînd un ciclodisiloxan stabil. Sinteza tetra-terț-butilsilena s-a reușit în 1983 dar numai în soluție.



Culoarea sa galbenă arată că legătura Si=Si izolată reprezintă un cromofor.

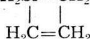
Tratîndu-se $GeCl_2$ dizolvată în dioxan cu cristale *Grignard* de $MgClR(OEt_2)$, unde $R=[CH(SiMo_3)_2]$, se obțin cristale cu compoziția $[(SiMo_3)_2CH]_2Ge=Ge[CH(SiMo_3)_2]_2$ în care distanța Ge—Ge este de 234,7 pm deci cu 4% mai scurtă ca în germaniul elementar. Germaniul are geometrie pregnant piramidală și nu plană. Compusul RGe=GeR se comportă ca un singlet GeR_2, reacționînd ca bază *Lewis*, sporindu-și valența deoarece s-a obținut din el $GeCl_2R_2$.

Încă mai dificilă s-a arătat a fi sinteza (în 1983) a compusului (3) denumit *silaetenă*, plecîndu-se de la un aduct al compusului (2) cu THF care ia naștere prin transpoziție intramoleculară din (1) și care prin încălzire elimină LiF, trecînd în silaetenă.



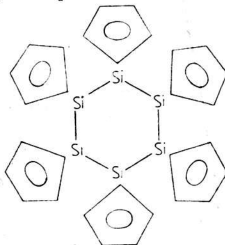
Grupele terț-butil stabilizează cinetic silaetena (3) destul de bine ca aceasta să fie obținută, dar ea mai posedă încă marea reactivitate caracteristică sistemelor C=Si.

Tratîndu-se organosilanii cu catalizator de paladiu s-au obținut silaetanul, $H_3Si=CH_3$, silaciclobutadiena $H_2Si=CH_2$ sau silabenzenul

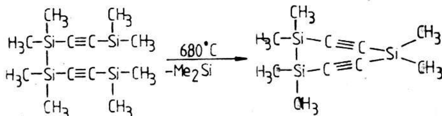




toate cu legături duble C=Si.

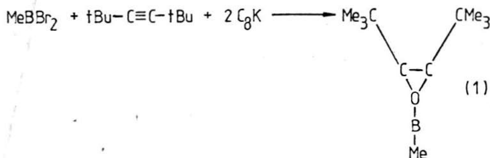


S-a reușit, de asemenea, (în 1983) sinteza unui ciclu format din atomi de siliciu, $(\pi—C_5H_5)_6Si_6$ denumit *silarotan* de fapt *ciclohexasilan*, datorită stabilizării pe care o aduc moleculele de ciclopentadienă. Interesant că se pot sintetiza cicluri de siliciu-carbon în care se păstrează legătura triplă C≡C și se realizează legături simple Si—Si stabilizate cu grupări metil:



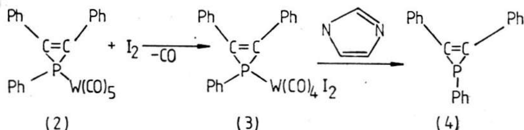
Primul compus anorganic cu *triplă* legătură Si≡N a fost sintetizat în 1984. (Se prepară prin încălzirea feniltriazidosilanului în sistem lichid — gaz la vid; la temperaturi de peste 980°K intervine o scindare cu degajare de azot și formare de $C_6H_5N{\equiv}Si$.

Realizarea de compuși cu legături stabile între carbon și bor $>$C=B — sau între carbon și fosfor reprezintă o problemă dificilă dar rezolvată în multe cazuri (v. cap. 9). Spre exemplu, în 1983, s-a sintetizat compusul (1) prin reacția dintre metil-dibrom-boran, di-terțbutil acetilenă și compusul cu potasiul al grafitului (C_8K):

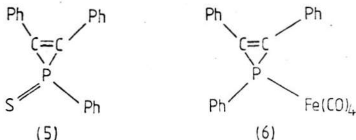


Compusul (1) face parte din seria heteroaromatelor cu sisteme 2π și este, de aceea, stabil termic.

În 1984 s-a obținut un heterociclu carbon-fosfor (4) prin descompunerea liganzilor din (2):



Heterociclul (4), un 1, 2, 3-trifenilfosfiren, este stabil la temperatura camerei. Dizolvat în toluen, la 90°C se descompune lent cu un timp de înjumătățire de 17 ore. Reacționează cu sulful și cu $Fe_2(CO)_9$ dînd



compuși de adiție (5) și respectiv (6), ceea ce denotă o mare stabilitate. Analiza *Roentgen* arată o geometrie predominant piramidală a fosforului, dar nu există încă o explicație satisfăcătoare a stibilității surprinzătoare a 1, 2, 3-trifenilfosfirenului.

GRUPA V A.
AZOT, FOSFOR, ARSEN, STIBIU (ANTIMONIU), BISMUT

16.1. CARACTERISTICI GENERALE

Elementele grupei V A se caracterizează în stare fundamentală prin configurația electronică exterioară ns^2p^3. Ele constituie o familie neomogenă, proprietățile lor oscilează între cele ale azotului, un nemetal tipic, și ale bismutului care posedă caracter metalic pronunțat. Această constatare generală rezultă din caracteristicile atomice prezentate în tabelul 16.1.

Tabelul 16.1

Proprietăți atomice și fizice ale elementelor grupei V A

Proprietăți	Azot	Fosfor	Arsen	Stibiu	Bismut
Număr atomic, Z	7	15	33	51	83
Configurație electronică	$[He]2s^2p^3$	$[Ne]3s^2p^3$	$[Ar]3d^{10}4s^2p^3$	$[Kr]$ $4d^{10}5s^2p^3$	$[Xe]4f^{14}\cdot$ $\cdot 5d^{10}6s^2p^3$
Moleculă gazoasă	N_2	$P_4 \rightleftharpoons 2P_2$	$As_4 \rightleftharpoons 2As_2$	$Sb_4 \rightleftharpoons 2Sb_2$	$Bi_2 \rightleftharpoons 2Bi$
Potențial de ionizare, I [eV]	14,57	10,52	9,83	8,65	7,30
Electronegativitatea	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Raza covalentă, pm	70	110	121	141	146
Raza metalică, pm	—	—	139	159	170
Raza cristalină A^{3-}	171	212	222	245	—
A^{3+}	—	—	19	90	120
A^{5+}	11	34	47	62	74
Stare de agregare	gaz	solid	solid,	solid,	solid,
Culoare	incolor	incolor sau roșu	galben sau gri	galben sau alb-albastru	gri sau roșu
Volumul atomic, ml	15,95	16,9 (alb)	13,13 (met)	18,5 (met)	21,32
Punct de topire, °C	210,0	44,1	814,5	630,5	271
Punct de fierbere, °C	195,8	280,5	610 (subl)	1 440	1 420
Densitate (lichid)	0,808	1,82 (alb)	5,7 (met)	6,58 (met)	1 420
Densitate (gaz)	1,2506	2,34 (violet)	3,9 (galben)	5,3 (galben)	—

Potențialele de ionizare de ordinul I sînt ridicate (7,3—14,5 eV). Aceste elemente pierd greu electroni pentru a forma ioni pozitivi. Azotul și fosforul formează combinații covalente. Ionii 5^+ nu există în mod sigur nici la bismut, dar ionii 3^+ se formează cu mare probabilitate în unii compuși solizi de Sb și Bi.

Afinitatea pentru electron atinge valori relativ pronunțate, ceea ce face ca ionii negativi N^{3-}, P^{3-}, As^{3-} să se poată forma dar numai stabilizați în rețelele cristaline, cum sînt în nitruri, fosfuri, arsenuri.

Electronegativitatea mare la azot (3,07 comparativ cu 2,83 la clor), scade repede la fosfor (2,1 față de 2,21 la iod). Caracterul metalic crește deci relativ repede spre bismut. Așa se explică existența unor forme metalice gri la As și Sb pe lîngă cele cubic tetraedrice galbene de As_4 și Sb_4. Bismutul metalic este solid, alb strălucitor cu reflexe roșcate, iar vaporii sînt verzi. Solidul are rețea stratificată, simetrie octaedrică.

Razele ionice și covalente prezintă variații regulate cu *Z* și confirmă concluzia de mai sus privind formarea compușilor ionici sau covalenți. Tendința de încatenare a acestor elemente este relativ scăzută, ceva mai pronunțată la azot la care compușii cu legături $=N-N=$ sau $-N=N-$ sînt mai stabili ca cei $=N-AS=$ sau $-As=As-$. În vapori se găsesc molecule As_4, Sb_4, Bi_2. S-a constatat formarea de cristale mixte doar între As și Sb (mai rar) și între Sb și Bi (mai frecvent). Încatenarea prin intermediul atomilor de oxigen este mai răspîndită și caracteristică compușilor în stare de oxidare +5: $N_2O_5(PO_3^-)_n$, As_4O_{10}, ASO_4^{3-} etc. Stibiul și bismutul se diferențiază de adevăratele metale prin conductivitatea electrică mai mare la lichid față de solid. La bismut $\rho_{solid} = 0,48 \cdot \rho_{lichid}$.

Chimia azotului și fosforului este dominată de tendința atomilor de a-și completa octetul, proces ce poate fi realizat în mai multe moduri și anume:

— captare de electroni cu formarea ionilor M^{3-}, mai frecvent la azot în compuși ca Na_3N, K_3N;

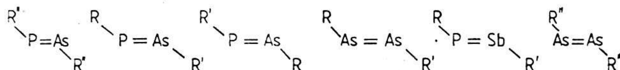
— formare de legături covalente prin punere în comun de electroni: legături simple σ în NH_3, PH_3, legături duble σ și π în N_2 în azocompuși $-N=N-$, sau în nitrocombinații $-NO_2$;

— formare de compuși prin captare de electroni și punere în comun, ca în ionii amidă NH_2^- sau imidă NH^{2-};

— formare de covalențe coordinative NH_4^+, PH_4^+, R_4N^+ sau R_4P^+, de simetrie tetraedrică, T_d.

Legături de tip π se pot realiza și de către omologii superiori ai azotului, dar mai ales cu alți atomi ca O, S, N și/sau în sisteme stabilizate prin conjugare. Explicația poate fi de natură sterică, atomii de P, As, Sb, Bi sînt mai mari și, după formarea legăturii tip σ, nu mai permit orbitalilor *p* să se întrepătrundă suficient pentru a realiza legătura stabilă. Dar, prezența unor substituenți voluminoși și realizarea de sisteme conjugate conduce la existența unor legături $P=P$, $As=As$ sau chiar $P\equiv P$.

Începînd cu anul 1981 s-a reușit sinteza multor compuși care posedă legături duble stabile formate prin orbitali $p(\pi-pp)$ și care contrazic aparent regula generală de formare a acestor legături. Sînt de menționat compuși cu legături P=As, P=Sb, As=As, stabilizați cinetic datorită grupărilor 2, 4, 6-tri-terț-butil fenil (R); bis (trimetilsilil) metil (R′) și tris (trimetilsilil) metil (R″):



Acești compuși se prezintă sub formă de cristale, portocaliu pînă la roșu. Analiza cu raze X arată o poziție *trans* a liganzilor. Distanțele între elemente atestă dubla legătură: As=P are 212,4 pm, As=As are 222,4 pm.

Principalele diferențe între chimia azotului și a congenerilor săi provin de la tipul de legătură din molecule și din existența orbitalilor *d* disponibili la P, As, Sb, Bi. Spre exemplu stereochimia octaedrică este necunoscută la azot, dar frecventă la celelalte elemente $[PCl_6]^-$, $[Sb(OH)_6]^-$ (tabelul 16.2).

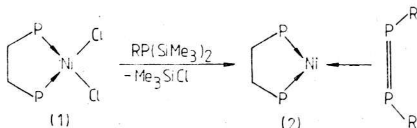
În anul 1985 s-a publicat obținerea unor difosfene cu legături —P=P— și difosfine —P≡P—.

Tabelul 16.2

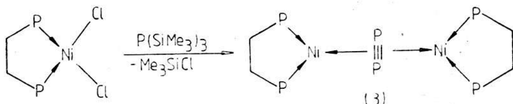
Stereochimia și simetria moleculară a unor compuși de N, P, As, Sb, Bi

Hibridizare	Perechi de legătură	Perechi libere	Stereochimie	Simetria moleculară	Exemple
sp	2σ 1π	1	Angular	C_s	Cl—N=O
	2σ 2π	0	Liniar	$D_{\infty h}$	$[O=N=O]^+$
sp^2	3σ 1π	0	Trigonal plan	D_{3h}	$[O—N(O^-)(O^-)]$
				C_{2v}	$Cl—N(O)(O)$
sp^3	4σ	0	Tetraedric	T_d	NH_4^+, PCl_4^+, $POCl_3$
			Tetraedric	C_{3v}	F_3NO
	4σ 1π	0	Tetraedric	T_d	PO_4^{3-}
	3σ	1	Trigonal piramidal	C_{3v}	NH_3, PCl_3, $AsCl_3$ Ph_3Sb
p^3	3σ	1	Trigonal piramidal	C_{3v}	PH_3
sp^3d	5σ	0	Trigonal bipiramidal	D_{3h}	PF_5, AsF_5, $SbCl_5$ Ph_5As
sp^3d^2	6σ	0	Octaedric	O_h	PCl_6^- $[AsF_6]^-$, $[Sb(OH)_6]^-$$[SbBr_6]^-$ $[As(DMF)_6]^{3+}$ $[Bi_6O_6(OH)_3]^{3+}$

Complecşi cu difosfene de tip (2) iau naştere prin transformarea derivaţilor de silil-fosfină cu complecşi de $NiCl_2$ stabilizaţi prin chelatizare.



Dacă complecşii de tip (1) reacţionează cu $P(SiMe_3)_3$, cu $(Me_3Si)_2P—P(SiMe_3)_2$ sau cu $HP(Si_3Me)_2$ se obţine complex de tipul (3):



Complecşii cu $—P{\equiv}P—$ (tip 3) se pot obţine şi cu biciclobutan. În complecşii (3) analiza cu raze X arată că atomii de nichel sînt înconjuraţi de 4 atomi de fosfor ce sînt aproape în acelaşi plan.

În compuşii lor cu numere de oxidare +3, elementele posedă încă o pereche de electroni neparticipanţi şi pot funcţiona ca donori; aceşti compuşi sînt deci baze *Lewis* foarte active.

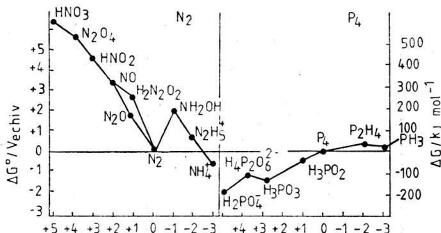
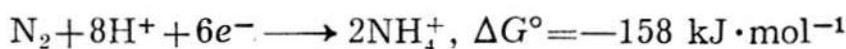


Fig. 16.1. Diagramă $\Delta G°$/număr de oxidare pentru compuşi ai azotului şi fosforului.

Potenţialele redox ale acestor elemente pentru procesul $M + 3e^- \rightarrow M^{3-}$ sînt mici şi descresc cu numărul atomic. Elementele vor fi oxidanţi foarte slabi.

Termodinamic, stabilitatea compuşilor se apreciază din valorile $\Delta G°$ (fig. 16.1). Considerînd condiţiile de comparaţie la $pH=0$, se constată o foarte importantă stabilitate a moleculei de azot comparativ cu

toți ceilalți compuși. Numai ionul NH_4^+ este mai stabil ca N_2, deoarece la pH=0 pentru reacția:



$$N_2+8H^++6e^- \longrightarrow 2NH_4^+, \Delta G^\circ=-158 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

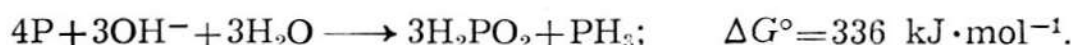
Compușii cu ΔG° pozitivă au mare tendință de a disproporționa sau/și de a participa la numeroase procese redox. Astfel NH_2OH, $H_2N_2O_2$, N_2H_4 sînt predominant reducători, iar HNO_2, N_2O_4 și HNO_3 predominant oxidanți.

Compușii fosforului sînt mai stabili ca elementul însuși (excepție P_2H_4 și PH_3 mai instabile). Fosforul are tendința să disproporționeze, la pH=0.



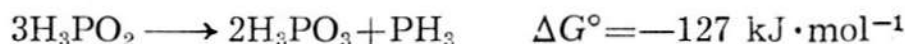
$$4P+6H_2O \longrightarrow PH_3+3H_3PO_2 \qquad \Delta G^\circ=-128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

iar la pH=14



$$4P+3OH^-+3H_2O \longrightarrow 3H_2PO_2+PH_3; \qquad \Delta G^\circ=336 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

De asemenea, acidul hipofosforos H_3PO_2 este instabil și disproporționează repede (ΔG° negativ-mare), iar H_3PO_3 mai lent (ΔG° pozitiv mic):



$$3H_3PO_2 \longrightarrow 2H_3PO_3+PH_3 \qquad \Delta G^\circ=-127 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$4H_3PO_3 \longrightarrow PH_3+H_3PO_4 \qquad \Delta G^\circ=+4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Deoarece fosfina este gaz și se degajă din mediul de reacție mai ales la cald, ultimul echilibru este repede deplasat spre dreapta. Valorile scăzute ale entalpiei libere pentru stările de oxidare pozitive ale fosforului indică ușurința cu care acesta va fi oxidat pentru a trece în PH_3 și H_3PO_4 și acesta este argumentul pentru a atribui fosforului caracter reducător.

16.2. STARE NATURALĂ

Azotul se găsește în natură în cantități foarte mari, în principal ca azot molecular (78,03% vol. în aer). Azotul din unele zăcăminte naturale de azotați ($NaNO_3$ — salpetru de Chile, KNO_3 — salpetru de India) sau din soluri este exclusiv de proveniență biologică (deci secundară).

Fosforul 0,1%, apare în natură predominant sub formă de compuși ai acidului ortofosforic ca *apatitul* — $3Ca_3(PO_4)_2\cdot Ca(F, Cl)_2$ cristale ce conțin ioni $PO_4^{3-}F^-$ sau Cl^- și Ca^{2+} și se mai pot formula $Ca_5F(PO_4)_3$ sau $Ca_5Cl(PO_4)_3$. Se mai găsește sub formă de *hidroxilapatit* — $Ca_3(PO_4)_2\cdot Ca(OH)_2$ și *carbonatoapatit* — $Ca_3(PO_4)_2\cdot Ca(HCO_3)_2OH$. Zăcăminte importante de apatit se găsesc în S.U.A., U.R.S.S., Maroc, Vietnam, Nordul Africii, Țările Scandinave. Țara noastră nu posedă zăcăminte exploatabile de fosfor.

Arsenul, stibiul și bismutul au o răspîndire mult mai mică, găsindu-se mai ales ca sulfuri: As_2S_2 — *realgar*, As_2S_3 — *auri pigment*, FeAsS — *mispichel*, Sb_2S_3 — *stibină*, Bi_2S_3 — *bismutină*. În mod frecvent însoțesc mineralele de cupru, staniu, plumb.

16.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

Azotul se obține prin distilarea fracționată a aerului lichid. Se comercializează în butelii de oțel, sub presiune. *Fosforul* se obține din apatit prin reducere termică la 1 300—1 400°C, în prezență de 30% SiO_2 și 10% C:



$$2Ca_3(PO_4)_2+6SiO_2=CaSiO_3+2P_2O_5 \qquad \Delta H=553\ kJ\cdot mol^{-1}$$



$$2P_2O_5+10C=10CO+P_4 \qquad \Delta H=975\ kJ\cdot mol^{-1}$$

La temperatura de lucru fosforul se degajă sub formă de vapori și este apoi condensat în camere reci și purificat prin procedee fizice. Procedeul descris livrează fosfor alb de mare puritate. Pentru a nu reacționa cu oxigenul din aer, fosforul se păstrează sub apă și se livrează ca atare.

Arsenul se obține numai ca produs secundar la fabricarea Cu, Sn, Ni, Pb deoarece în timpul prăjirii oxidante a minereurilor se formează As_4O_6 volatil, recuperabil ca solid în camerele de desprăfuire. Purificarea As_4O_6 se realizează prin sublimare în prezență de galenă, care împiedică formarea arseniților. Elementul se obține din As_4O_6 — forma comercială de arsen — prin reducere cu carbon în recipienți de fontă.

Stibiul (antimoniul) se obține din stibină prin topire $T_t=548°$ cînd Sb_2S_2 se separă de ceilalți componenți ai minereului urmată de o prăjire, oxidantă la 1 000°C și de reducerea oxidului format cu cărbune. Se mai obține ca produs secundar în uzinele de prelucrare a piritelor.

Bismutul se obține secundar la prăjirea minereurilor de Pb, Cu sau Sn, cînd se formează Bi_2O_3. Acesta se reduce cu cărbune și fer la 500°C, în prezență de fondant. Nămolurile anodice provenite de la rafinarea cuprului conțin, de asemenea, stibiu. Purificarea electrolitică este posibilă din soluție de $BiCl_3$ în HCl.

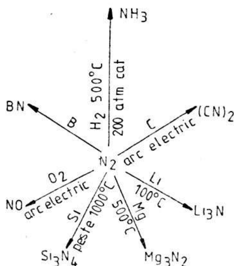


Fig. 16.2. Reacții ale azotului.

16.4. REACȚII ALE ELEMENTELOR

Molecula de azot posedă o triplă legătură între atomi, este deosebit de stabilă, energia de legătură N≡N fiind de 945 kJ · $\cdot mol^{-1}$. Din acest motiv N_2 are o mare inerție chimică, reacționînd doar la temperaturi ridicate sau în prezență de catalizatori (fig. 16.2).

La temperatura obișnuită azotul reacționează doar cu litiul, dînd Li_3N, sau cu unii complecși metalici. Molecula de azot este fixată de bacterii nesimbiotice din sol *(Azotobacter chroococum* sau *clostridium pasteurianum)* sau de bacteriile simbiotice *(Rhysobium leguminosarum)* din nodozitățile plantelor leguminoase. Modul de fixare al azotului din aer de către aceste bacterii și eliberarea sa sub formă de amoniac, reprezintă una dintre cele mai fascinante probleme, încă neelucidate, ale chimiei.

Fosforul alb constă din tetraedri P_4 în care fiecare atom formează legătură simplă cu ceilalți trei atomi din tetraedru. Unirea atomilor din

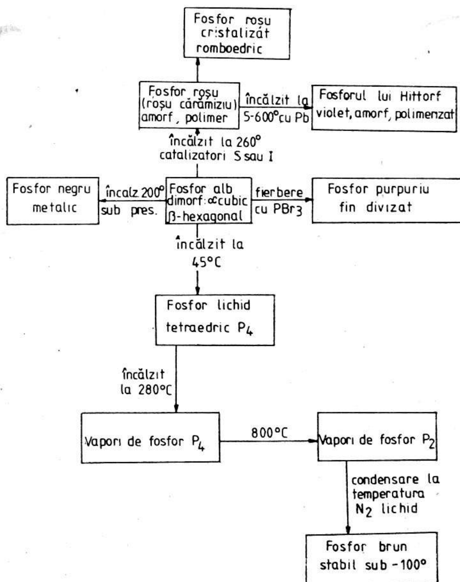


Fig. 16.3. Structura formelor polimorfe ale fosforului.

fosforul roșu ar forma o structură similară cu două tuburi pentagonale conectate între ele printr-un atom de fosfor, în timp ce forma cea mai stabilă termodinamic, fosforul negru, are structură în lanț.

Reacționabilitatea fosforului depinde de forma sa polimorfă (fig. 16.3). Fosforul alb este de departe cel mai reactiv, iar cel negru cel mai inert.

Fosforul alb se aprinde spontan în aer, celelalte forme sînt stabile la acțiunea oxigenului din aer.

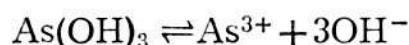
Reacția $2P_{2(g)} \rightarrow P_4$ este exotermă. Energia de legătură $P \equiv P$ are doar 523 kJ ($N \equiv N$ are 945 kJ), deci $N \equiv N \rightarrow 3N{-}N$ pentru azot, dar pentru fosfor $P \equiv P < 3P{-}P$. Din acest motiv compuși ca HN_3 sau N_2F_2 stabili la azot sînt necunoscuți la fosfor (HP_3 sau P_2F_2 nu există). Au fost semnalate molecule încatenate P_2H_4, P_3H_6, P_4H_6. Sînt cunoscute, de asemenea, molecule în lanț de organofosfine: P_2R_4, $P_3(C_6H_5)_5$, $HP(CF_3){-}P(CF_3){-}PH(CF_3)$ sau ciclu P_4R_4, $P_5(CF_3)_5$.

Deși molecula P_4 posedă la fiecare atom o pereche de electroni neparticipanți, proprietățile donoare sînt slabe, de aceea complecși ca $RhCl(PR_3)_3(P_4)$, preparați în 1971, sînt foarte instabili.

As, Sb, Bi ard ușor în aer formînd oxizi M_2O_3, reacționează direct și ușor cu halogenii, cu sulful. Acizii neoxidanți nu le atacă, dar acidul azotic le dizolvă cu formare de H_3AsO_4, Sb_2O_3 și $Bi(NO_3)_3(OH)$.

16.5. CHIMIA CATIONILOR ÎN SOLUȚII APOASE

Datorită creșterii caracterului metalic, abia la arsen, în soluții foarte acide, devine posibilă existența speciei As^{3+}, dar în concentrații insignifiante:



$$As(OH)_3 \rightleftharpoons As^{3+} + 3OH^-$$

O dată cu antimoniul se poate însă discuta despre o chimie a speciilor trivalente, mai ales sub formă de ioni antimonil SbO^+ și mai puțin ca Sb^{3+}, deoarece aceștia din urmă au o mare tendință spre hidroliză cu formare întîi de SbO^+ și apoi de Sb_2O_5. Se cunosc săruri de Sb (III) cum este $Sb_2(SO_4)_3$. În același timp antimoniul are o mare tendință de a forma în soluții ioni complecși ca $[Sb(SO_4)_2]^-$ $[Sb(C_2O_4)_2]^-$ și $[Sb(OH)_2C_4H_2O_6]^-$. Ionul ultim este provenit de la acidul tartric. De altfel tartratul bazic de potasiu și antimoniu (emetic), care conține ionul de mai sus, este una dintre cele mai solubile combinații ale stibiului, solubilitate explicată prin formarea unui chelat. Nu are tendință de hidroliză.

De la stibiul pentavalent nu se pot găsi cationi, deoarece Sb_2O_5 are foarte slab caracter bazic. Încercările de a se obține săruri de forma M_3SbO_4 asemănătoare celor de fosfor sau arsen au rămas fără rezultat. În soluții acide combinațiile Sb(V) au tendință să treacă în Sb(III), fiind deci oxidante.

Despre bismut se poate afirma că are o chimie a cationilor în soluții apoase. Ionii Bi^{3+} există în soluții foarte acide și sînt hidratați. La creșterea *p*H-ului pînă spre neutru, sărurile de Bi^{3+} hidrolizează cu formarea ionilor bismutil BiO^+.

16.6. UTILIZĂRI

Azotul lichid se întrebuințează mult în laboratoarele de cercetări și la obținerea temperaturilor scăzute. În mari cantități se utilizează la

purificarea gazelor de sinteză a NH_3. Azotul gaz servește pentru a crea atmosferă inertă în multe procese industriale. Combinațiile azotului au importanță tehnică și biologică excepțională.

Fosforul se utilizează mult în industria chibriturilor, la fabricarea a numeroși compuși cum ar fi derivați clorurați organofosforici (pesticide), medicamente, agenți de flotație, antioxidanți, fără să mai amintim de industria acidului fosforic și a îngrășămintelor cu fosfor sau complexe care consumă 90% din fosforul produs.

Arsenul mărește duritatea anumitor aliaje și se utilizează la fabricarea acestora ca și a unor raticide și pesticide, datorită toxicității compușilor minerali ai săi.

Antimoniul servește la fabricarea aliajelor cu Pb și/sau Sn cărora le conferă duritate și rezistență la acizi, (litere de tipar, lagăre, gloanțe, aliaje antifricțiune).

Bismutul se utilizează în fabricarea aliajelor de tipar, de mulaje pentru industria sticlei. Bi absoarbe neutroni lenți. Combinații ale Bi se utilizează în industria sticlei, a emailurilor, în pictură și în medicină.

16.7. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Elementele grupei V A formează numeroși compuși binari. Cei cu elemente mai electropozitive se numesc *nitruri* (sau *azoturi*), *fosfuri, arsenuri, antimoniuri*. Concordant cu diminuarea proprietăților de nemetal pentru Sb și Bi, compușii acestora cu metalele au caracter predominant de aliaje.

Nitruri sau azoturi. La fel cu carburile, nitrurile pot fi clasificate în *ionice, covalente* și *interstițiale*. În tabelul 16.3 sînt redați principalii reprezentanți și unele proprietăți.

Prepararea nitrurilor se poate realiza prin trei metode:

1) încălzirea pulberilor metalelor tranziționale a oxizilor sau halogenurilor metalice, cu amoniac la 1 100—1 200°C;

2) încălzirea metalelor cu azot sau cu NH_3, amide (nitruri ionice de Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Li și Th);

3) încălzirea carburilor, a hidrurilor sau siliciurilor sau a unor aliaje metalice cu azot.

Nitriturile ionice sînt stabile la aer, disociază la cald, se reduc în atmosferă de hidrogen cu formare de amoniac. Hidrolizează la cald formînd NH_3 și hidroxidul metalului, iar cu hidracizi minerali se descompun în halogenuri.

Sînt utilizate la obținerea unor metale foarte pure. Nitrurile covalente ale elementelor grupelor III, IV, V, VI A sau ale beriliului reacționează la cald cu H_2, O_2, Cl_2, C. Cele de Al, Ga, In sînt polimeri cristalini tridimensionali, cu rețea hexagonală tip würtzit.

Nitrurile interstițiale posedă atomii de azot în interstițiile rețelelor metalice. Sînt frecvent nestoechiometrice, mai bogate în azot. Posedă temperaturi de topire și durități foarte ridicate. Sînt utilizate pe scară largă ca materiale abrazive, anticorosive, refractare.

Nitruri metalice

Compus	Aspect	Caracteristici
	Nitruri ionice	
Li_3N	Cristale hexagonale sau cubice brun roșietice	T_t 840°C, casantă
Na_3N, K_3N	Cristale cenușiu închis (Na) sau verde negru (K)	Se descompun la încălzire
Ca_3N	Cristale cubice, brune	T_t 900°C, densitate 2,63·cm^{-3}
	Nitruri covalente	
Be_2N $(AlN)_n$	Cristale cubice (Be) sau hexagonale (Al), albe	T_t 2200°C
BiN	Cristale negre	Explodează la cald
Hg_3N_2	Pulbere brună	Explodează
	Nitruri interstițiale	
TiN, ZrN, HfN	Cristale cubice tip NaCl, galben, metalice	Durități 8—10, densități 5—5,5, T_t 2 900—3 300°C
VN, NbN, TaN	Cristale cubice (NaCl), TaN-hexagon. negre	Durități 8—9, densitate 6,13 (V), 8,4 (Nb), 16,3 (Ta), T_t 2 320, 2 570 și respectiv 3 440°C
CrN, WN	Cristale cubice negre, brun negre	Densități 5,8 și 5,0, T_t 1770 și respectiv 700°C
Mn_2N	Cristale tetragonale, cenușii	Densitate 6,21 g·cm^{-3}

Fosfuri. Fosfurile metalelor (tabelul 16.4) se prepară în principal prin încălzirea la 400—700°C a pulberilor metalice cu fosforul roșu, în absența aerului. În cuptoare electrice prin reducerea fosfaților naturali cu C, Mg sau H_2 se formează fosfuri (BiP, CrP, Ni_2P, Fe_2P).

Fosfurile posedă o mare varietate compozițională, frecvent nestoechiometrice, fiecare fază formîndu-se și fiind stabilă în anumite condiții de temperatură și compoziție. Spre exemplu, ferul formează Fe_3P, Fe_2P, FeP și FeP_2. În general, fosfurile sînt cenușiu-negre, cu densități cuprinse între 4 și 8, temperaturi de topire în jur de 1 000—1 100°C. Sînt folosite pe larg ca dezoxidanți la fabricarea aliajelor.

Arsenuri. Arsenurile metalice sînt foarte asemănătoare cu fosfurile (tabelul 16.4). Majoritatea reprezintă compuși intermetalici, faze încă imperfect cunoscute ca structură, compoziție și proprietăți.

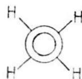
Antimoniuri. Caracterul de compuși intermetalici este deosebit de pregnant la combinațiile stibiului cu metalele (tabelul 16.4). Antimoniurile prezintă de multe ori structuri tipice pentru aliaje. Un exemplu elocvent îl constituie sistemul Sb-Pb, larg utilizat în practică la confecționarea literelor de tipar, a mulajelor pentru sticlă etc.

Tabelul 16.4

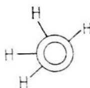
Fosforuri, arseniuri și antimoniuri mai importante

Compus	Aspect	Caracteristici
	Fosfuri metalice	
Fe P	Cristale rombice, cenușii	Densitate 6,07
Fe_3P	Cristale tetragonale, cenușii	Densitate 6,7, T_t 1112°C
TiP, ZrP	Cristale cubice, cenușii	Densitate 4,77 și respectiv 3,95
Cu_3P	Cristale hexagonale, cenușii negre	Densitate 6,4, T_t 1030°C
WP_2, NiP_2	Cristale tetragonale negre și respectiv cenușii	Densitate 5,8, respectiv 4,62
	Arseniuri metalice	
AlAs, SnAs	Cristale cubice (blendă)	
NiAs, CrAs	Cristale hexagonale	
MnAs, TeAs, CoAs	Cristale rombice	
M_3As (Li, Na, K, Cu)	Cristale tetragonale	
(Mg, Ca sau Ba)$_3$ As_2	Rețele cubice	
(Zn, Cd)$_3As_2$	Rețele cubice și tetragonale	
	Antimoniuri metalice	
MSb(M=Pb, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)	Rețele hexagonale	
M_3Sb (M=Na, K, Cu, Ag)	Rețele hexagonale	
M_3Sb_2 (M=Mg, Ca, Pb, Zn)	Rețele hexagonale	
Zn_4Sb_3, Ln_4Sb_3	Rețele speciale tip Th_3P_4	

Hidruri. Legătura azotului cu hidrogenul este o legătură de tip σ polarizată; atomul de azot mai posedă încă o pereche de electroni neparticipanți și va fi încărcat parțial negativ. Există numeroase combinații ce conțin legătura N—H (tabelul 16.5). Structura lor este derivată din amoniac (excepția HN_3), atomul de azot fiind situat în vîrful unei piramide trigonale, aplatizate, baza piramidei fiind formată din cei trei atomi de hidrogen. O caracteristică structurală aparte o manifestă hidrazina care nu are structura în *trans* caracteristică alcanilor ci una nesimetrică cu atomii de hidrogen într-o singură parte a legăturii N—N, formă denumită *gauche*.



Trans



Gauche

Tabelul 16.5

Combinații care conțin legături N—H

Denumire	Formule	Sinteza	Temp. de fierbere [°C]	pK_b
Amoniac	NH_3	$N_2+3H_2 \underset{\text{Cat. Fe}}{\overset{500°\text{, pres}}{\rightleftharpoons}} 2NH_3$	—33,4	4,75
Metilamină	CH_3NH_2	Alchilarea amoniacului	—6,5	3,37
Dimetil-amină	$(CH_3)_2NH$	Alchilarea amoniacului	7,0	3,22
Trimetil-amină	$(CH_3)_3N$	Paraformaldehidă $+NH_4Cl$	3,2—3,8	4,20
Anilină	$C_6H_5NH_2$	Reducerea nitrobenzenului	184,3	9,43
Difenil-amină	$(C_6H_5)_2NH$	Fenilarea anilinei	302,0	13,13
Hidrazina	$H_2N—NH_2$	Procedeu *Rashig* (NH_2Cl+NH_3)	113,5	6,07
N-N-Dimetil-hidrazina	$CH_3—NH—NH—CH_3$	Acilarea hidrazinei, metilare cu iod metan și saponificare	81	6,48
Tetrametil-hidrazina	$(CH_3)_2—N—N—(CH_3)_2$			7,70
Fenilhidra-zina	$(C_6H_5)NH—NH_2$	Diazotarea anilinei	243	8,73
Hidroxil-amina	$NH_2—OH$	Reducerea HNO_3	58,0 (desc)	<4
Acetamida	CH_3CONH_2	Acetat de etil+ $+NH_3$	236/20	14,00
Acid azot-hidric	HN_3	Nitrozarea hidrazinei	37	9,25 $pK_a=4,75$

În tabelul 16.6 se prezintă hidrurile N, P, As, Sb, metodele lor de preparare și principalele proprietăți.

Amoniacul. Prepararea amoniacului în mici cantități se realizează prin încălzirea unei sări de amoniu cu o bază tare, cînd NH_3 distilă. Reacția este cantitativă și se folosește la dozarea NH_3. Industrial se aplică o singură metodă și anume sinteza directă dintre elemente, reacția posedînd $\Delta H°=—92,00$ kJ·mol^{-1} și $K_p=10^{-2}$ at. Primul proces industrial a fost stabilit de F. Haber (1915) care a studiat și influența temperaturii, a presiunii și a catalizatorilor. Sursa de azot este aerul atmosferic, iar de hidrogen hidrocarburile, în particular CH_4. Amestecul N_2 și H_2 în raport molar 1 : 3 se trece peste catalizator format din fer piroforic, la 500°C și o presiune care variază după procedeu de la 250 atm *(Haber—Bosch)* la 1 000 atm *(Claude)*. Capacitatea instalațiilor moderne atinge 2 000 și chiar 3 000 tone NH_3/zi. România este o mare producătoare de NH_3 (Făgăraș, Or. Victoria, Tg. Mureș, Roznov, Arad, Slobozia) și constructoare de uzine pentru fabricarea NH_3.

Hidruri ale elementelor grupei V A

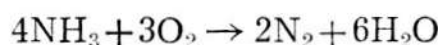
Compus	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
NH_3	$N_2+3H_3 \xrightarrow[\text{catal.}]{\text{temp. pres.}} 2NH_3$	Gaz incolor, miros picant iritant, T_t—53,35°, t_f—78,8. Solub. 1 300 g NH_3/1 l H_2O	$NH_3+HCl \rightarrow NH_4^+Cl^-$ $NH_3+HNO_3 \rightarrow NH_4^+NO_3^-$ $4NH_3+3O_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2N_2+6H_2O$, $K=10^{228}$ $4NH_3+5O_2 \rightarrow 4NO+$ $+6H_2O$, $K=10^{168}$
PH_3	$PH_4^+I^-+H_2O \rightarrow$ $\rightarrow PH_3+H_3O^+I^-$	Gaz incolor, extrem de toxic, impur, reacționează exploziv cu aerul. Slab solubil în apă $K_a \sim 10^{-26}$. Lichidul nu este asociat, T_t, —123°, T_f, —89°C.	$PH_3+H^+ \rightarrow PH_4^+$, $\Delta H°=770$ kJ $PH_3+HCl \rightarrow PH_4Cl$ $P+3H_2O+3e=$ $=PH_3+3OH^-$, $E°=-0,89$ V
AsH_3	Compuși As+H(Zn+ +HCl) → AsH_3	Gaz extrem de toxic, se descompune termic ușor, T_t, —116°, T_f, —62°C	cu baze → săruri de arsoniu R_4As^+ $AsH_3 \xrightarrow{t°} As$ (oglindă+H_2)
SbH_3	Compuși Sb+ +H(Zn+HCl) → → SbH_3	Foarte instabilă T_t, —88°, T_f, —17°C	similar AsH_3
N_2H_4 Hidrazină	Sinteza *Rashig* $NH_3+NaOH+$ $+NH_2Cl \rightarrow N_2H_4+$ $+NaCl+H_2O$	T_t, +2°, T_f, 113°C lichid incolor, higroscopic, corosiv, miros de pește putred, asociat, miscibil cu apă și alcooli $K_{b1}=8,5\cdot10^{-7}$ $k_{b1}=8,9\cdot10^{-16}$	$N_2H_4+O_2=N_2+2H_2O$ cu explozie $\Delta H=622$ kJ $N_2H_4+HCl \rightarrow N_2H_5Cl$ $N_2H_4+2HCl \rightarrow$ $\rightarrow N_2H_6Cl_2$ $N_2H_6Cl_2+H_2O \rightarrow$ $\rightarrow N_2H_5^- +H_3O^+$, $K=11$ $4OH^-+N_2H_4=$ N_2+4H_2O+4e, $E°=1,16$ V.
NH_2OH Hidroxilamina	KNO_3 sau KNO_2+ $+SO_2 \xrightarrow{H_2O} NH_2OH$	Solid alb cristalin, higroscopic sol. H_2O, insolubil în hidrocarburi eter; Bază slabă $K_b=6,6\cdot10^{-9}$	$NH_2OH+H_2O \rightarrow$ $\rightarrow NH_3OH^+OH^-$ $NH_2OH+HCl \rightarrow$ $\rightarrow NH_3OH^+Cl^-$ $NH_3OH^+Cl^-$ $NH_3OH^+NO_3$ $(NH_3OH)_2$ SO_4 Sînt săruri albe, stabile sol. H_2O.

Compus	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
HN=NH Diimina	Nu a putut fi izolată. Apare sigur ca intermediar la oxidarea hidrazinei $N_2H_4 \xrightarrow{-2e^- -2H^+} N_2H_2 + H_2$	Disproporționează Se descompune	$N_2H_2 \rightarrow N_2 + N_2H_4$ $N_2H_2 \rightarrow N_2 + H_2$
HN_3 Acid azothidric	$NaNH_2 + NaNO_3 \xrightarrow{175°} NaN_3 + 3NaOH + NH_3$ $N_2H + HNO_2 \xrightarrow{H_2O} NH_3 + H + 2H_2O$	Lichid incolor, T_f 37°C, exploziv periculos; acid slab; $pK_a = 4{,}75$	Numeroase azide. Cele de Pb, Hg, Ba explozive la lovituri. Azide de Na, K se descompun lent Numeroase azide complexe.

Molecula de amoniac este piramidal trigonală (C_{3v}), cu perechea de electroni neparticipanți în vîrful piramidei. Amoniacul lichid ($\mu = 1{,}49$D) este un bun agent ionizant, perechea de electroni atrăgînd cationii. Substanțele organice sînt mai solubile în NH_3(l) ca în H_2O(l).

În soluție apoasă, din cei peste 1 300 g NH_3 dizolvați într-un litru de apă, doar 0,0042 moli reacționează cu apa pentru a forma ioni NH_4^+ și OH^-, $pK_b = 4{,}75$, restul fiind dizolvat fizic sub formă de molecule de amoniac hidratate. Reacțiile ionilor NH_4^+ decurg cu viteză foarte mare, de aceea soluțiile de amoniac reacționează rapid, ca și cum ar fi prezente mari cantități de ioni NH_4^+ și OH^-. Prepararea sărurilor de amoniu se realizează aproape exclusiv în soluții apoase, cu acizii corespunzători, urmată de o concentrare a soluțiilor și cristalizarea sării obținute. Sărurile de amoniu ale acizilor foarte tari ca NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4ClO_4 etc. hidrolizează în apă dînd soluții acide. Cele ale acizilor oxidanți ca NH_4NO_3 disociază la cald în N_2 sau N_2O și pe această bază se utilizează în industria explozivilor. Sărurile de amoniu reprezintă îngrășăminte chimice foarte apreciate. România posedă o industrie dezvoltată a acestor săruri fiind mare exportator european.

Oxidarea amoniacului în fază de vapori și în general a compușilor cu legături N—H se realizează cu ușurință. Cu oxigenul molecular, produsul de reacție este azotul:

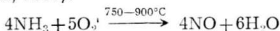


$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$



$$H_2N—NH_2 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Oxidarea cu aer în prezența catalizatorilor de Cu sau Pt-Rh conduce la NO (Kuhlman, 1839):



$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{750-900°C} 4NO + 6H_2O$$

Transformarea în practică industrială a acestei reacții nu s-a putut realiza decît după ce Ostwald a observat că împiedecarea dispropor-

ționării instantanee a NO după reacția $3NO \rightarrow N_2O + NO_2$ se poate obține printr-un contact extrem de scurt al reactanților cu catalizatorul, urmat de răcirea bruscă a amestecului de reacție.

O reacție importantă a NH_3 este cea cu oxidul de carbon, cînd se formează HCN (la 450—550°C); tot HCN se obține și din:

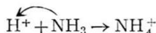


$$2NH_3 + 2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2HCN + 6H_2O; \qquad \Delta H° = 959 \text{ kJ},$$

reacție mult folosită pentru a fabrica apoi nitrilul acrilic $CH_2{=}CH{-}CN$, produsul de bază al fibrelor polinitrilacrilice (Săvinești).

Comportarea chimică a compușilor azotului cu hidrogenul este determinată de trei factori: 1) datorită perechii de electroni neparticipanți la azot ei sînt agenți nucleofili (baze *Lewis*); 2) legătura N—H se poate scinda heterolitic cu eliminare de H^+ și 3) legătura N—H se poate scinda homolitic, cu formare de radicali.

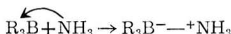
— *Reacțiile nucleofile și bazicitatea compușilor cu legătură N—H.* Reacțiile nucleofile pot fi de forma unei adiții nucleofile la un substrat cu formarea unei legături noi de tip σ:



$$H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$$

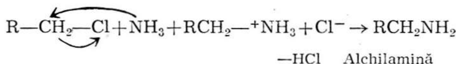


$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$



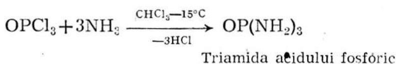
$$R_3B + NH_3 \rightarrow R_3B^-{-}^+NH_3$$

sau o substituție nucleofilă a unei grupări din substrat:



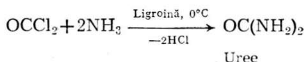
$$R{-}CH_2{-}Cl + NH_3 + RCH_2{-}^+NH_3 + Cl^- \xrightarrow[-HCl]{} RCH_2NH_2$$

Alchilamină



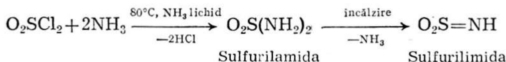
$$OPCl_3 + 3NH_3 \xrightarrow[-3HCl]{CHCl_3 - 15°C} OP(NH_2)_3$$

Triamida acidului fosforic



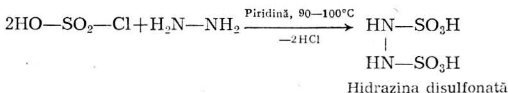
$$OCCl_2 + 2NH_3 \xrightarrow[-2HCl]{\text{Ligroină, } 0°C} OC(NH_2)_2$$

Uree



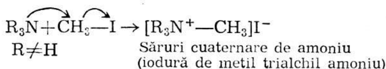
$$O_2SCl_2 + 2NH_3 \xrightarrow[-2HCl]{80°C,\ NH_3 \text{ lichid}} O_2S(NH_2)_2 \xrightarrow[-NH_3]{\text{încălzire}} O_2S{=}NH$$

Sulfurilamida — Sulfurilimida



$$2HO{-}SO_2{-}Cl + H_2N{-}NH_2 \xrightarrow[-2HCl]{\text{Piridină, } 90-100°C} \begin{matrix} HN{-}SO_3H \\ | \\ HN{-}SO_3H \end{matrix}$$

Hidrazina disulfonată



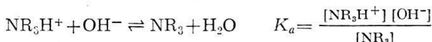
O reacție de substituție nucleofilă deosebit de importantă a bazelor azotate este reacția cu apa. Pentru amoniac, această reacție conduce la ioni amoniu și oxidrili:



Reacția (a) este reversibilă, deci este posibil și un atac nucleofil al ionilor de oxidril asupra ionului de amoniu. Pe baza acestui echilibru, soluțiile apoase ale compușilor cu legături N—H reacționează alcalin, tăria bazică fiind dată de valoarea K_b sau pK_b care pentru reacția (a) are valori 4,78 (NH_3), 4,7 (benzilamină) 6,07 (hidrazină), 8,18 (hidroxilamină) și 15 (cloramină), deci tăria bazică depinde de natura substituentului, în primă aproximație de electronegativitatea acestuia (electronegativitate mare, bazicitate redusă). Mai important în aprecierea tăriei bazice la compuși cu legături N—H este natura chimică a restului legat de azot: înlocuirea hidrogenului cu grupări aril și acil conduce la o micșorare a bazicității atît în cazul amoniacului cît și a hidrazinei; substituirea unui hidrogen cu grupări alchil are drept consecință creșterea bazicității la amoniacul substituit și micșorarea bazicității la hidrazina substituită (tabelul 16.5). Aceste efecte sînt ușor de înțeles în cazul grupărilor aril și acil: conjugarea electronilor π din sistemul aromatic, respectiv a grupării carbonil, antrenează și perechea de electroni de la atomul de azot, iar aceștia nu mai sînt atît de disponibili pentru captarea protonilor așa cum sînt în moleculele de amoniac sau în hidrazină.

Influența grupărilor alchil asupra bazicității aminelor nu și-a găsit pînă în prezent o explicație deplin satisfăcătoare. Creșterea bazicității în ordine $NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)NH$ și apoi o scădere la $(CH_3)_3N$ implică o luare în considerare a efectelor de solvent. De exemplu solvatarea ionilor de amoniu cuaternari $[R_nNH_{4-n})]^+$ este cu atît mai mică cu cît alchilarea este mai avansată, și de aici scăderea bazicității.

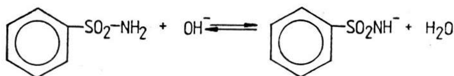
— *Aciditatea compușilor cu legături N—H.* Ionul amoniu este un acid *Brönsted* și similar se comportă ionii cuaternari de amoniu de tip $[NR_3H]^+$:

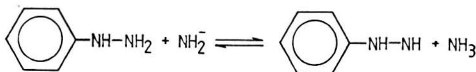


Eliminarea unui proton nu este posibilă doar din ioni de tip NR_3H^+ ci din orice compus cu legătură N—H. Aciditatea legăturii N—H este mai mare la ionii amoniu deoarece aici legătura N—H este cea mai polară și deci eliminarea unui proton este cea mai ușoară.

Comportarea ca acid-*Brönsted* implică faptul că toate aminele au atomul de azot mai mult sau mai puțin pozitivat în funcție de efectul

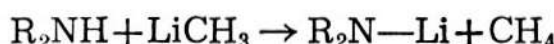
electronic al substituenților. O pozitivare avansată se întîlnește la amine și amide aromatice, din cauza sistemului lor conjugat. Într-adevăr, acestea reacționează ușor cu oxidrilii sau cu baze tari aminice NH_2^- :





benzensulfonamida

în timp ce alilaminele sau hidrazina nu manifestă proprietăți acide față de baze OH^-. În schimb față de compuși organometalici, cum ar fi reactivii *Grignard* sau metillitiu ca și față de metalele alcaline, atît amoniacul cît și aminele alifatice se comportă ca acizi.



$$R_2NH + LiCH_3 \rightarrow R_2N{-}Li + CH_4$$



$$NH_3 + Na \rightarrow NaNH_2 + 1/2H_2$$

Reacția amoniacului (gaz uscat) cu Na metalic topit se utilizează în tehnică pentru prepararea amidei de sodiu, la rîndul ei folosită la sinteza azidei de sodiu, a cianurii de sodiu sau la sinteza indigoului.

De asemenea, formarea sărurilor de sodiu ale benzensulfonamidei se utilizează pentru separarea analitică a aminelor primare de cele secundare.

O poziție aparte o are HN_3 care elimină proton chiar față de cele mai slabe baze cum ar fi apa:



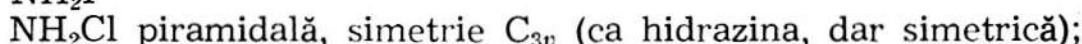
$$N \equiv N{-}\bar{N}{-}H + HOH \rightleftharpoons \bar{N}{=}\overset{+}{N}{=}\bar{N} + H_3O^+$$

Caracterul acid neobișnuit al acestui compus (HN_3) $pK_a=4{,}75$, trebuie explicat prin formarea ionului azidă N_3^-, simetric, stabilizat. De aceea, azidele ionice ale metalelor alcaline sînt stabile, în timp ce distrugerea simetriei ionului azidă, deci trecerea spre legătura covalentă metal N_3^-, conduce la instabilitate. De aceea azidele metalelor grele sînt instabile și explozive, la fel azidele covalente ale halogenilor XN_3 sînt explozive chiar la o ușoară atingere (v. cap. 18).

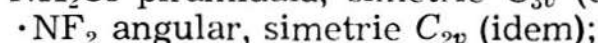
— *Deviații halogenați ai amoniacului* se obțin prin reacția NH_3 cu halogenii în soluție apoasă. Compușii de tip $NH_2{-}X$ și NHX_2 avînd atomi de hidrogen ce pot fi înlocuiți cu radicali alchil se numesc *haloamine*. Au fost izolate:



NH_2F



NH_2Cl piramidală, simetrie C_{3v} (ca hidrazina, dar simetrică);

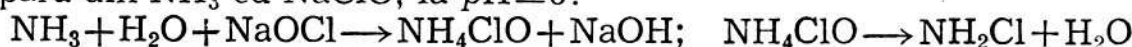


$\cdot NF_2$ angular, simetrie C_{2v} (idem);

NHF_2 piramidală, simetrie C_{3v} (idem);

$NHCl_2$ — piramidală, simetrie C_{3v} (idem, instabilă).

Cloramina NH_2Cl, cea mai importantă halogenură a amoniacului, se prepară din NH_3 cu NaClO, la $pH=8$:

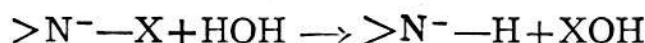


$$NH_3+H_2O+NaOCl \longrightarrow NH_4ClO+NaOH; \quad NH_4ClO \longrightarrow NH_2Cl+H_2O$$

Cea mai elegantă metodă de preparare o reprezintă oxidarea NH_3 cu Cl_2 în fază vapori: $NH_3+Cl_2 \longrightarrow NH_2Cl+HCl$.

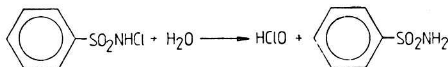
Se prezintă sub formă de cristale incolore, $T_t=+68°C$. Este iritant al mucoaselor, oxidant și clorurant, trecînd H_2SO_3 în H_2SO_4, I^- în I_2.

Halogenurile scindează în prezența apei cu formare de amină- și acidul hipohalogenos respectiv:



$$>N^-—X+HOH \longrightarrow >N^-—H+XOH$$

Pe această proprietate se bazează utilizarea cloraminei ca și a acidului benzensulfonic ca desinfectant slab:



În chimia preparativă haloaminele se folosesc drept agenți de aminare. Cea mai importantă este sinteza Raschig a hidrazinei.

Hidrazina ($H_2N—NH_2$) se obține din NH_3 și Cl_2:

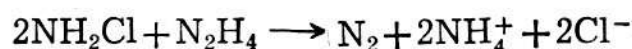


$$NH_3+Cl_2+H_2O \longrightarrow NH_4ClO+HCl; \quad NH_4ClO \longrightarrow NH_2Cl+H_2O$$



$$H_2NH+ClNH_2 \longrightarrow H_2N—NH_2+HCl$$

O serie de reacții secundare împiedică obținerea de hidrazină cu randamente 100%.



$$2NH_2Cl+N_2H_4 \longrightarrow N_2+2NH_4^++2Cl^-$$

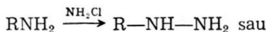


$$3NH_2Cl \longrightarrow N_2+NH_4^++2H^++3Cl^-$$

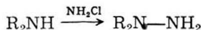
Aceste reacții secundare sînt catalizate de urme ale metalelor grele, de aceea se adaugă gelatină sau clei în mediul de reacție la prepararea hidrazinei. Se pare că aceste adaosuri au și un rol catalitic suplimentar care favorizează formarea hidrazinei, deoarece agenți complexanți eficace ca EDTA nu și-au dovedit utilitatea în acest caz.

Hidrazina anhidră este un lichid incolor higroscopic, asociat, corosiv, cu miros de pește putred. Fumegă în aer deoarece formează ușor hidrat de hidrazină ($N_2H_4 \cdot H_2O$). Hidrazina se topește la 1,8°C și fierbe la 113,5°C, deoarece are molecule asociate prin legături de hidrogen. În soluție apoasă este bază slabă bifuncțională, formînd ionii $N_2H_5^+$ și $N_2H_6^{2+}$ cu $K_1=8{,}5 \cdot 10^{-7}$ și $K_2=8{,}9 \cdot 10^{-16}$. Formează compuși stabili insolubili cu acizii, ca clorura de hidraziniu (N_2H_5Cl) și sulfatul de hidraziniu ($N_2H_5HSO_4$).

Sinteza *Raschig* se poate aplica la numeroase amine primare și secundare, preparîndu-se astfel hidrazine disubstituite; reacțiile de desfășoară în mediu alcalin, în prezența de gelatină:



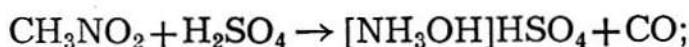
$$RNH_2 \xrightarrow{NH_2Cl} R{-}NH{-}NH_2 \text{ sau}$$



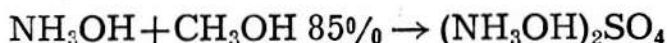
$$R_2NH \xrightarrow{NH_2Cl} R_2N{-}NH_2$$

Randamentele în hidrazinele substituite sînt mai bune la reacțiile cu aminele decît la cele care utilizează amoniacul.

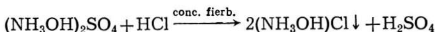
Hidroxilamina NH_2—OH. Prepararea NH_2—OH se poate efectua electrolitic prin reducerea nitraților sau nitriților, sau din nitrometan cu K_2SO_4 la refluxare, 110—120°C:



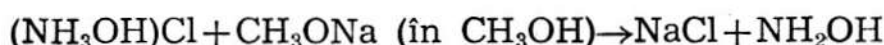
$$CH_3NO_2 + H_2SO_4 \rightarrow [NH_3OH]HSO_4 + CO;$$



$$NH_3OH + CH_3OH\ 85\% \rightarrow (NH_3OH)_2SO_4$$



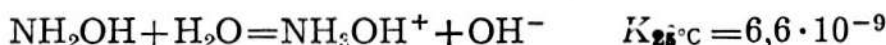
$$(NH_3OH)_2SO_4 + HCl \xrightarrow{\text{conc. fierb.}} 2(NH_3OH)Cl\downarrow + H_2SO_4$$



$$(NH_3OH)Cl + CH_3ONa\ (\text{în } CH_3OH) \rightarrow NaCl + NH_2OH$$

Hidroxilamina este un solid cristalin, alb, higroscopic, solubil în apă în orice proporție, insolubil în eter, petrol.

Soluția apoasă este bazică:



$$NH_2OH + H_2O = NH_3OH^+ + OH^- \qquad K_{25°C} = 6{,}6 \cdot 10^{-9}$$

Din metoda de preparare s-a observat că formează săruri cu acizii, săruri de hidroxilaminiu.

Hidroxilamina reprezintă un reducător eficace mai ales în soluții acide, cînd reduce Fe^{3+}, Ag^+, Au^{3+}, MnO_4^- etc.:



$$2FeCl_3 + 2NH_2OH \rightarrow N_2 + FeCl_2 + 2HCl + H_2O$$

Se utilizează ca reducător în chimia analitică și în industrie pentru prepararea de oxime.

Acidul azothidric (NH_3). *Azide.* Acidul azothidric, numit în stare anhidră *azotură de hidrogen*, se poate prepara în laborator din hidrazină cu HNO_2, NCl_3 sau NOCl.



$$H_2N{-}NH_2 + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O$$

În industrie se preferă sinteza *Raschig* din hidrazină, azotit de etil și hidroxid de sodiu în alcool ca solvent. Procedeul este continuu:

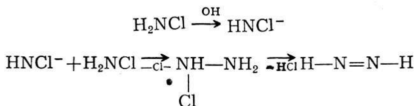


$$H_2N{-}NH_2 + C_2H_5ONO + NaOH \rightarrow HN_3 + 2H_2O + C_2H_5OH$$

Distilat din soluții apoase, HN_3 este lichid, incolor, volatil, $T_f = 37°C$, exploziv periculos. Soluțiile apoase sînt acide, $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, de tăria acidului acetic. Formează cu ușurință săruri numite *azide* (v. cap. 18.).

Diimina (N_2H_2). Diimina reprezintă termenul de bază al derivaților azo: HN=NH. Deși nu a putut fi izolată pînă în prezent, existența sa

tranzitorie în soluții apoase sau în fază gazoasă este sigură. Spre exemplu intervine la scindarea alcalină a cloraminei:



$$H_2NCl \xrightarrow{OH} HNCl^-$$

$$HNCl^- + H_2NCl \xrightarrow{-Cl^-} NH(Cl)—NH_2 \xrightarrow{-HCl} H—N=N—H$$

Diimina se descompune repede în N_2 și H_2 sau disproporționează în N_2 și N_2H_4, ambele reacții fiind concurente.

Reacții ale compușilor cu legături N—N. Există extrem de multe combinații ce conțin azot în moleculă, dar foarte puține ce posedă legătură N—N, deoarece electronii liberi de la fiecare atom de azot se resping reciproc și destabilizează legătura (legătura N—N are 159 $kJ \cdot mol^{-1}$, iar C—C 347 $kJ \cdot mol^{-1}$).

O foarte mare importanță în chimia de sinteză o are hidrazina și hidrazinele substituite cu radicali organici ca fenilhidrazina (C_6H_5NH—NH_2), hidrazobenzenul (C_6H_5—NH—NH—C_6H_5) sau difenilnitrosoamina [$(C_6H_5)_2N$—NO].

Prin scindarea legăturii N—N se pot obține radicali sau ioni solvatați care participă mai departe la reacții, sau se pot sintetiza combinații cu legături multiple N—N.

— *Scindarea homolitică* a legăturii N—N se obține obișnuit prin încălzire. Această scindare este mai frecventă cînd radicalii formați se pot stabiliza prin delocalizarea electronilor. Ei sînt de obicei paramagnetici și colorați.

De exemplu N_2O_4 diamagnetic, incolor, există în formă pură doar în stare solidă. În 144°C se descompune integral în radicali NO_2 bruni, paramagnetici.

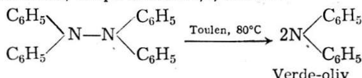
Asemănător se descompune și N_2O_3 care este stabil doar la temperaturi scăzute. Deasupra temperaturii sale de topire, —100°C, N_2O_3 disociază în radicali NO și NO_2 care pot exista apoi ca lichid albastru sau ca vapori bruni.

În mod surprinzător, radicalul NO nu are tendință să se asocieze, deci NO solid este un dimer $(NO)_2$.

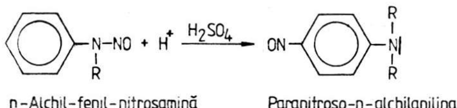
Și tetrafluorhidrazina (F_2N—NF_2) este disociată în radicali NF_2 la temperatura camerei. În stare gazoasă la temperatură înaltă nu se pot identifica vizual radicalii NF_2, dar aceștia devin vizibili dacă gazul fierbinte se răcește brusc. Se obține un solid brun închis care, probabil, conține radicali NF_2, deoarece N_2F_4 este incolor.

Molecule ce conțin la legătura N—N atomi mai puțin electronegativi ca fluorul sau oxigenul, cum ar fi tetraalchilhidrazina sau chiar hidrazina, nu manifestă tendința de a se scinda homolitic. Este adevărat că tetraarilhidrazina prin încălzire în soluție formează doi radicali

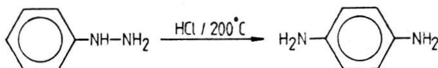
diarilazot, dar procesul este posibil datorită delocalizării electronilor în radicali și aceștia devin, drept consecință, stabili:



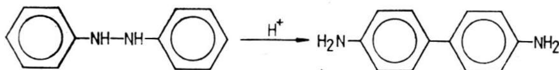
Scindarea heterolitică ionică a legăturii N—N sub influența acizilor minerali conduce la alchilamine:



Fenil-hidrazina reacționează cu acizii minerali la cald formînd *p*-fenilendiamina:



Tot prin intermediari ionici decurg și transpozițiile intramoleculare ale diarilhidrazinei sub influența acizilor minerali, dar reacția conduce la cu totul alți produși, și anume la benzidină:



Pe această reacție se bazează procedeele tehnice de preparare a benzidinei, materie primă de mare importanță pentru industria coloranților.

Halogenuri. Reacția directă dintre element și halogen conduce la MX_3 cînd elementul este în exces (excepție PF_3) și la MX_5 cînd halogenul este în exces. În afara halogenurilor pure, prezentate în tabelul 16.7, se cunosc numeroase amestecuri de trihalogenuri: PF_2Cl, $PFCl_2$, $PFBr_2$, $SbBrI_2$ etc. Alte amestecuri care nu au putut fi izolate apar sigur în timpul reacțiilor, deoarece echilibrele se instalează în cîteva minute:



$$PCl_3 + PBr_3 \rightarrow PCl_2Br + PClBr_2$$

Principalele proprietăți chimice ale PCl_3, și PCl_5 sînt redate în figura 16.4.

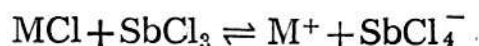
Toate trihalogenurile sînt volatile și repede hidrolizabile, posedînd o structură piramidală. Multe din ele cristalizează în rețele moleculare, dar se pare că cristalele de AsI_3, SbI_3 și BiI_3 nu posedă molecule discrete.

Tabelul 16.7

Halogenuri de N, P, As, Sb, Bi

Compus	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
NF_3 piramidal C_{3v}	Electroliză NH_4HF_2 topit	Gaz incolor, stabil termic, inert chimic	$2NF_3+3H_2 \rightarrow N_2+6HF$ (violent)
NCl_3 piramidal C_{3v}	$Cl_2+NH_4Cl_{(aq)} \rightarrow NCl_3$	Lichid uleios, galben, ușor hidrolizabil, explodează la lovituri sau la T_f.	$NCl_3+3OH^- \rightarrow$ $\rightarrow NH_3+3OCl^-$
N_2F_4 Tetrafluorhidrazina C_2	$NF_3 \xrightarrow[-F_2]{\text{Cu încăl.}} N_2F_4$	Gaz, T_f, —73°C, structură D_{2h}	Vaporii conțin radicali NF_2 și molecule N_2F_4, la fel ca N_2O_4 $Cl_2+N_2F_4 \rightarrow 2NClF_2$
N_2F_2 Difluorohidrazina plan C_{2v}	Mici cantități la electroliză NH_4HF_2 $N_2F_4+AlCl_3 \xrightarrow{160°-200°}$ *Trans* N_2F_2	Izomer*trans*, $T_t \leqslant 78{,}15$ K T_f 161,75 K izomer*cis* T_t 101,15 K T_f 161,75 K	*Trans*-$N_2F_2 \xrightarrow{\text{încălz.}}$ $\rightarrow$ *cis* N_2F_2 Izomer*cis* mai reactiv față de sticlă sau mercur ca cel *trans*
$NBr_3 \cdot 6NH_3$ $NI_3 \cdot NH_3$	Bromurile și iodurile azotului	iodurile azotului nu s-au obținut libere ci doar complecșii lor	
PF_3 PCl_3	$AsF_3+PCl_3 \rightarrow$ $\rightarrow AsCl_3+PF_3$ $P+Cl_2 \xrightarrow{\text{P în exces}} PCl_3$	T_f —102°C, gaz Lichid volatil T_f 76°C otrăvitor, hidroliz.	$PF_3+3H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 3HF+H_3PO_4$ $PX_3+3H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 3HX+H_3PO_4$ $PCl_3+Ni(CO)_4 \rightarrow$ $\rightarrow Ni(PCl_3)_4+4CO$
PF_5	$PCl_5+CaF_2 \xrightarrow{300-500°C}$ $\rightarrow PF_5+CaCl_2$	în vapori PF_5 este tbp. Bun catalizator pt. polimerizare ionică	$PF_5+H_2O \rightarrow$ $\rightarrow POF_3+2HF$ $POF_3+H_2O \rightarrow$ $\rightarrow H_3PO_4+3HF$
PCl_5	$P+Cl_2 \xrightarrow{Cl_2\text{ în exces}} PCl_5$ $PCl_{3(l)}+Cl_{2(g)} \rightarrow PCl_5$	Cristale ce conțin PCl_4^+ și PCl_6^-. Bun agent de clorurare.	$PCl_5 \xrightarrow{\text{încălz.}} PCl_3+Cl_2$ $PCl_5+Cd \rightarrow$ $\rightarrow PCl_3+CdCl_2$ $PCl_5+H_2SO_3 \rightarrow$ $\rightarrow POCl_3+HSO_3Cl$ $PCl_5+H_2O \rightarrow H_3PO_4$ $PCl_5+TiCl_4 \rightarrow$ $\rightarrow [PCl_4]_2^+ \cdot [Ti_2Cl_{10}]^{2-}$ și $[PCl_4]^+ [Ti_2Cl_9]^-$
SbF_5	$Sb+F_2 \xrightarrow{\text{încăl.}} SbF_5$	Lichid vîscos, T_f 150°C, (struc. tbp, asociat. Sb este înconjurat tetraedric de F. Cristale tetramere $(SbF_5)_4$	
BiF_5	$Bi_{(l)}+F_2 \xrightarrow{600,\text{ pres.}} BiF_5$	Cristale incolore	Excelent agent de fluorurare
$SbCl_5$	$SbCl_3+Cl_2 \rightarrow SbCl_5$	Lichid galben fumegă T_t, 6°C	Excelent agent de clorurare

Trihalogenurile de As, Sb, Bi posedă o conductibilitate electrică ridicată și se acceptă existența ionilor $[SbF_2]^+$, $[SbF_4]^-$, $[AsF_2]^+$, $[SbF_6]^-$ sau reacții ca:



$$MCl + SbCl_3 \rightleftharpoons M^+ + SbCl_4^-$$

Atît SbF_3 cît și AsF_3 pot funcționa ca acceptori de F^- dar foarte rar se formează ioni MF_4^-.

Fig. 16.4. Principalele proprietăți chimice ale PCl_3 și PCl_5.

$BiCl_3$ este hidrolizat la BiOCl, deoarece se poate prepara numai din soluții concentrate de HCl.

Pentaflorura de stibiu, un agent fluorurant extrem de eficace și utilizat, contribuie mult la creșterea forței acide a acidului fluorsulfonic (v. medii superacide).

Halogenurile menționate formează numeroși compuși. Trihalogenurile sînt acizi *Lewis* slabi.

S-au semnalat și complecși ca SbF_4^-, $Sb_2F_7^-$ și $SbCl_5^{2-}$. În compusul $(NH_4)_2[SbCl_5]$ există anioni piramidal-pentagonali. Ionii $[SbCl_6]^{3-}$ în so-

luţie apoasă posedă simetrie octaedrică O_h dar în cristale sînt distorsionaţi.

Ionii SbF_5^{2-} ca şi $SbCl_5^{2-}$ au structură piramidal tetragonală cu o pereche de electroni neparticipanţi. De la bismut s-au izolat numeroşi complecşi ce conţin ionul BiX_4^- cu X=Br sau I şi cu cationi M^+ cuaternari sau baze cuaternare de amoniu (G. C. Constantinescu, 1972).

În soluţii de HCl se formează ionii $BiCl_4^-$, $BiCl_5^{2-}$ şi $BiCl_6^{3-}$ şi similari în HCl dar cu I^- se obţine BiI_4^-, BiI_6^{3-} şi BiI_7^{4-} dar nu şi BiI_5^{2-}.

Pentahalogenurile au o chimie mai unitară, deoarece se formează frecvent ioni MF_6^-, unde M=P, As, Sb dar şi $SbCl_6^-$, PCl_6^-, datorită proprietăţilor acceptoare bune ale compuşilor MX_5.

Oxohalogenuri. De la fosfor se pot prepara $POCl_3$, POF_3, $POBr_3$ şi POI_3. Cea mai importantă oxohalogenură este $POCl_3$:



$$PCl_3+O_2 \rightarrow 2POCl_3 \qquad P_4O_{10}+6PCl_5 \rightarrow 10POCl_3$$

Oxidarea PCl_3 se mai poate realiza cu $KClO_3$ sau $KMnO_4$. Reacţiile $POCl_3$ sînt asemănătoare celor ale PCl_3 (fig. 16.4). Halogenul poate fi înlocuit cu radicali alchil sau aril utilizîndu-se reacţii *Grignard*. $POCl_3$ formează aducţi stabili; cei de Zr şi Hf se utilizează la separarea metalelor. Se mai foloseşte ca agent clorurant la sinteza clorurilor acide şi antioxidant faţă de aldehide.

Sulfuri. De la elementele grupei V A se cunosc următoarele sulfuri mai importante: P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7, P_4S_{10}; As_4S_3, As_4S_4, As_2S_3, As_2S_5; Sb_2S_3, Sb_2S_5, Bi_2S_3; BiS_2 (sau $Bi^{3+}[BiS_4]^{3-}$.

Prin reacţia dintre fosfor roşu (cel alb reacţionează prea violent) şi sulf, la circa 100°C, se pot obţine practic toate sulfurile fosforului. Structura lor este compusă din atomi de fosfor dispuşi tetraedric, sulful realizînd legătura între atomii de fosfor. Spre exemplu, decasulfura de tetrafosfor (P_4Si_{10}) are aceeaşi structură ca pentaoxidul (P_4O_{10}). Sulfurile fosforului sînt stabile la aer uscat, dar în prezenţa apei se descompun treptat. În oxigen ard repede.

Reacţiile P_4S_{10} sînt foarte importante pentru obţinerea tiofosfaţilor de dialchil şi de diaril, produşi de bază pentru lubrifianţii de înaltă presiune; ei sînt utilizaţi, de asemenea, în mari cantităţi, ca agenţi pentru flotaţia minereurilor şi ca aditivi la uleiuri minerale.

Sulfurile arsenului se prepară tot prin reacţia directă dintre elemente; As_2S_5 se mai poate obţine şi prin precipitarea cu H_2S dintr-o soluţie clorhidrică de arsen III sau V.

As_2S_3 este insolubilă în apă şi în acizi, dar este solubilă în hidroxizi, cu formarea de tioanioni şi oxoanioni, avînd deci caracter acid:



$$As_2S_3+6NaOH=Na_3AsO_3+Na_3AsS_3+3H_2O$$

În acelaşi timp se mai formează şi alte specii ionice.

Stibiul reacţionează direct cu sulful formînd Sb_2S_3, dar aceste trisulfuri se mai obţin şi la precipitarea cu H_2S a ionilor Sb III dintr-o soluţie apoasă. Ea se dizolvă, de asemenea, în exces de sulfură de amoniu formînd probabil SbS_3^{3-}.

Oxizi ai azotului

Nr. oxidare	Compus	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
+1	N_2O (C_{2v})	$NH_4NO_3 \xrightarrow{250} N_2O_{(g)} + 2H_2O_{(g)}$ $\Delta H = -23$ kJ·mol^{-1}, $k = 10^{50}$	Gaz, nereactiv, miros plăcut, gust dulce, anesteziant foarte apreciat	$N_2O \xrightarrow{600} 2N_2 + O_2$
+2	NO(C_{2h})	$2NaNO_2 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2NaHSO_4 + 4H_2O + 2NO$ $NH_3 + O_2 \xrightarrow{\text{Cat Pt-Rh}} NO + H_2O$	Gaz incolor, dimerizat, lichid și solid, albastru, slab sol. H_2O	$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ $NO + Na \xrightarrow{\text{în } NH_3\ (l)} NaNO$ nitroxilat $NO + O_2 \rightarrow NO_2$ r. instant. $NO + 2H_2O = NO_3^- + 4H^+ + 3e$, $E° = -0{,}96$ V $NO + H_2O = HNO_2 + H^+ + e$, $E° = -1{,}00$ V
+3	N_2O_3(C_s)	$2NO + 1/2O_2 \rightarrow N_2O_3$ $2NO + N_2O_4 \rightarrow 2N_2O_3$	Există ca N_2O_3 solid albastru, lichid sau gaz disociază	$N_2O_{3(g)} \rightarrow NO_{(g)} + NO_{2(g)}$, $\Delta H = 39{,}7$ kJ $N_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_2 + H_2O$
+4	NO_2(C_{2v})	$NO + O_2 \rightarrow NO_2$	Gaz brun, înecăcios sol. H_2O, reactiv, paramagnetic, N_2O_4 incolor, diamagnetic	$NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$ $NO_2 + HNO_2 \rightarrow HNO_3 + NO$.
+4	N_2O_4(D_{2h})	$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$	Solid există ca N_2O_4. Lichid conține 0,1% NO_2 la $T_p = 21{,}15$. În gaz la 100°C există 90% NO_2 și 10% N_2O_4. La 140°C există doar NO_2	$N_2O_{4(l)} \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$ $N_2O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow NO^+ + NO_2^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$ $2N_2O_4 + 2KI \rightarrow 2KNO_3 + 2NO + I_2$ $N_2O_4 + KCl \rightarrow KNO_3 + NOCl$ $N_2O_4 + ROH \rightarrow RONO + RON_2 + NO_3^-$ $N_2O_4 + 2R_2NH \rightarrow R_2N{-}NO + R_2NH_2^+ NO_3^-$

Nr. oxidare	Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
+5	N_2O_5 NO_2 $(D_{\infty h})$ NO_3 (D_{3h})	$4HNO_3+P_4O_{10} \rightarrow$ $\rightarrow 2N_2O_5+4HPO_3$	Cristale incolore ce conțin NO_2 și NO_3; toxic, oxidant, nitrant	$N_2O_5+H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 2HNO_3$ $N_2O_5+3H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow 2NO_2^+ +3HSO_4+$ $+H_3O^+$ $CrO_3+N_2O_5 \rightarrow$ $\rightarrow CrO_2(NO_3)_2$ $I_2+N_2O_5 \rightarrow$ $\rightarrow I_2O_5+N_2$ $S+N_2O_5 \rightarrow SO_3$ $2V_2O_5+6N_2O_5 \rightarrow$ $\rightarrow 4VO(NO_5)_3$ $N_2O_5+H_2O_2 \rightarrow$ $\rightarrow HNO_3+HNO_4$
+6	NO_3 N_2O_6		Instabili, nu sînt caracterizați	$NaO+NO_3 \rightarrow NaNO_4$ peroxonitrați

Ceea ce se indică uneori a fi pentasulfura de distibiu (Sb_2S_5) este un produs nestoechiometric și spectrele *Mössbauer* indică doar stibiul trivalent.

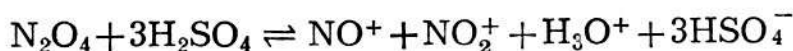
Tratînd o soluție a unui compus de bismut cu H_2S se obține Bi_2S_3 brun închis care nu mai are caracter acid; nu este solubil în sulfură de amoniu.

BiS_2 se obține ca un produs verde închis prin reacția dintre Bi și S la 1 250° și 50 kbar. Structura sa este încă necunoscută dar se poate accepta formularea ionică a unui tiobismutat de bismut — $Bi^{3+}[BiS_4]^{3-}$.

Oxizi și oxocompuși. Principalii oxizi și oxocompuși ai elementelor grupei V A împreună cu metodele de sinteză și proprietățile principale ale acestor compuși sînt grupați în tabelele 16.8., 16.9., 16.10. și 16.11.

Monoxidul de azot are un electron celibatar; în stare lichidă sau solidă este colorat în albastru închis. Molecula este paramagnetică. În stare gazoasă este incolor deoarece moleculele se dimerizează, legătura intramoleculară N—O fiind de 110 pm, iar cea N—O intermoleculară de 238 pm.

Dioxidul de azot există aproape întotdeauna în echilibru cu tetraoxidul de diazot (tabelul 16.8.). În stare pură este brun, paramagnetic, datorită unui electron celibatar. Are numeroase proprietăți caracteristice radicalilor liberi deoarece: 1) se asociază cu alți radicali liberi și chiar cu el însuși $NO_2+NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$; 2) captează un atom de hidrogen de la moleculele de hidrocarburi saturate; 3) adiționează la hidrocarburi nesaturate. Pe de altă parte formează ioni NO^+ cînd este dizolvat în solvenți cu o constantă dielectrică mare cum este H_2SO_4 sau $HClO_4$:



$$N_2O_4+3H_2SO_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_2^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

Oxizi ai P, As, Sb, Bi

Nr. oxid.	Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
+3	P_4O_6	$3O_2+N_2+P_4$ alb $\xrightarrow{47°C}$ $\rightarrow P_4O_6+N_2$	T_t 25°, T_f 175°C solid alb, cristale cu P tetraedric	$P_4O_6+6H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 4H_3PO_3$
	As_4O_6	$4As+3O_2 \rightarrow As_4O_6$	Structură ca P_4O_6 și în vapori. Se dizolvă în solvenți organici, f. toxic. Raticid.	$As_4O_6+6H_2O \rightarrow$ $\rightarrow 4H_3AsO_3$
	Sb_4O_6	$4Sb+3O_2 \rightarrow Sb_4O_6$	Solid, struct. P_4O_6 în vapori molecule Sb_4O_6. Insol. în H_2O, HNO_3 și H_2SO_4. Sol. în acizi organici.	$Sb_4O_6+NaOH \rightarrow$ antimonați
	Bi_2O_3	$2Bi+3O_2 \rightarrow Bi_2O_3$	Pulbere galbenă, solubil în acizi, insol. baze	$Bi_2O_3+NaOH \xrightarrow{topire}$ $\rightarrow NaBiO_3$ (bismutat nestoechim.) $Bi_2O_3+HNO_3 \rightarrow$ $\rightarrow BiONO_3$ $Bi_2O_3+NaOH \rightarrow$ $\rightarrow Bi(OH)_3$ NH_3+H_2O
+4	Sb_2O_4	$Sb_4O_6 \xrightarrow{800-900°C}$ $\rightarrow Sb_2O_4$	Pulbere albă, insol. în H_2O.	$Sb_2O_4 \xrightarrow{la\ roșu} Sb_4O_6$ Sb_2O_4+C sau $KCN \rightarrow Sb$ $Sb_2O_4+\frac{NaOH}{Na_2CO_3} \xrightarrow{topire}$ $= \rightarrow$ săruri, structuri disputate
+5	P_4O_{10}	$P_4+5O_2 \rightarrow P_4O_{10}$	Pulbere albă, cristalină	hexagon $\rightarrow$ aer 450° $\rightarrow$ ortorombic; hexagon $\rightarrow$ aer 400° $\rightarrow$ ortorombic $\rightarrow$ $\rightarrow$ tetragonal nestabil; hexagon $\xrightarrow{topire}$ lichid

Nr. oxid.	Formula	Sinteză	Proprietăţi fizice	Exemple de reacţii
				$\rightarrow$ lichid vîscos $\rightarrow$ $\rightarrow$ macromol. lanţ $\xrightarrow{solidif.}$ P_4O_{10} sticlos $P_4O_{10}+2H_2O \rightarrow$ $\rightarrow HPO_3 \rightarrow 2H_2P_2O_7$ $\xrightarrow{2H_2O} 4H_3PO_4$ $P_4O_{10}+H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow H_3PO_4+SO_3$ $P_4O_{10}+HNO_3 \rightarrow$ $\rightarrow N_2O_5+H_3PO_4$ P_4O_{10}+oxizi bazici $\xrightarrow{topire}$ $\rightarrow$fosfaţi compoz. variată
	As_4O_{10}	$As+HNO_3 \rightarrow$ $\rightarrow H_3AsO_4 \cdot nH_2O \xrightarrow{deshid.}$ $\rightarrow As_4O_{10}$	Struct. necunosc.	$As_4O_{10} \xrightarrow[uşor]{încălz.} As_4O_6+O_2$ $As_4O_{10}+H_2O \rightarrow$ $\rightarrow H_3AsO_4$
	Sb_2O_5	Sb_4+HNO_3 conc. $\rightarrow$ $\rightarrow Sb_2O_5$	Pulbere galbenă, greu sol. în H_2O	$Sb_2O_5 \xrightarrow{încălz.} Sb_4O_6+O_2$
	Bi_2O_5	Presupus că apare la tratarea Bi_2O_3 cu cei mai puternici oxidanţi		

Tabelul 16.10

Oxoacizii azotului

Nr. oxid.	Formula	Sinteză	Proprietăţi fizice	Exemple de reacţii
+1	$H_2N_2O_2$ hipo-azotos	NH_2OH+O_2 $\rightarrow HON{=}NOH+$ $+2H_2O$ o oxidare cu nitrit de amil în etanol ce conţine $NaOC_2H_5$. $AgNO_3+NaHg \rightarrow$ $\rightarrow Ag_2N_2O_2$	Acid cunoscut $pK_a=7$, se descompune exploziv în N_2O. Hiponitriţii sînt stabili. Cei de Na solubili, cei de Ag insol. H_2O. Reducători	$H_2N_2O_2 \rightarrow H_2O+N_2O$

Nr. oxid.	Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
	H_2N-NO_2 nitramina (nitramida)	Constituție incertă, poate fi acid imidoazotic: $HN=NO(OH)$	$K_a=2{,}6\cdot10^{-7}$ Există în echilibru cu ac. hiponitros; crist. incolore, străluc., sol. în apă, eter, alcooli.	$H_2N-NO_2 \rightarrow N_2O+H_2O$ similar cu ac. hipoazotos
+2	$H_4N_2O_4$ acid nitroxilic	Cunoscut doar sub formă de săruri $2NaNO_2+2Na=Na_4[N_2O_4]$	Apare doar ca ion $(N_2O_4)^{4-}$. Nitroxilații alcalini sînt cristale galbene închis, stabili în absența aerului. Foarte reactivi.	$Na_4[N_2O_4]+H_2O \rightarrow$ descompunere
+3	HNO_2 ac. azotos (nitros)	Nitriți + Acid $\rightarrow HNO_2$ (aq) $Ba(NO_2)_2+H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_2+BaSO_4$	Acid cunoscut doar în sol. apoasă. În vapori există soluții nestabile disprop.	$3HNO_2 \rightarrow HNO_3+H_2O+2NO$; $\Delta H=63$ kJ $NO_3^-+3H^++2e^-=HNO_2+H_2O$, $E^\circ=-0{,}94$ $HNO_2+Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}+NO$ $HNO_2+Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+}+NO$ $HNO_2+Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+}+H_2N_2O_2$ $HNO_2+H_2S \xrightarrow{pH=8-9} NH_3+SO_2$ $2HNO_2+I^-+2H_3O^+=2NO+I_2+4H_2O$
+5	HNO_3 ac. azotic (nitric) O 121pm O, N 120°, O $HNO_3\cdot H_2O$ $T_f=-38°C$ $HNO_3\cdot 2H_2O$ $T_f=-18{,}5°C$	$N_2O_5+H_2O \rightarrow 2HNO_3$ $4NH_3+5O_2 \xrightarrow{Pt-Rh} 4NO+6H_2O$ $\Delta H=1167$ kJ $NO+1/2O_2 \rightarrow NO_2$ $\Delta H=9$ kJ $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ $\Delta H=63$ kJ	Anhidru, este cristalin, alb, T_t 41°C. Topitura galben-pal NO_3^- și NO_2^+, instabil, greu de manipulat. Conc. este oxidant $E^\circ=0{,}8$ V. Nu atacă Au, Pt, Ir, Rh. Se pasivează Fe, Cr, Al, cu HNO_3 conc.	$HNO_3+H_2O \xrightarrow{\text{în benzen}} HNO_3\cdot 1/2H_2O$ $2HNO_3 \rightarrow NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$ $2HNO_3^+ \xrightarrow{h\nu} 2NO_2+H_2O+1/2O_2$ $3Cu+HNO_3=3CuO+2NO+H_2O$ $Zn+2HNO_3=Zn(NO_3)_2+H_2$

Tabelul 16.11

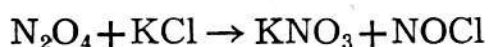
Hidroxocompuși ai P, As, Sb, Bi

Nr. oxidare	Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
+1	$H(H_2PO_2)$ hipofosforos	$P_4+4NaOH \xrightarrow{\text{fierbere } H_2O}$ $4\ Na(H_2PO_2)+2H_2$ $Ba(OH)_2+P_4 \xrightarrow{\text{fierb.}}$ $\rightarrow Ba(H_2PO_2)_2$ $Ba(H_2PO_2)_2+H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow 2H_3PO_2+BaSO_4$	Crist. T_t 26,6°C $pK_a=2$	$H_3PO_3+2H_3O^++2e^- \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons H_3PO_2+3H_2O$ $E°=0,29$ $HPO_3^{2-}+2H_2O+2e^- \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons H_2PO_2^-+3OH^-$, $E°=1,65$ reducător puternic asem. PH_3 $Ca(H_2PO_2)_2$ și $Fe(H_2PO_2)_3$ toxici
	$As_2O_3 \cdot nH_2O$ $(As(OH)_3)$	Acidul imperfect cunoscut Săruri stabile $As_2O_3nH_2O+KOH \rightarrow$ $\rightarrow K_3AsO_3$ K_2HAsO_3	Arseniții sînt săruri alcaline solubile, hidrolizează ușor	Arseniții metalelor grele sînt numai normali: $Pb_3(AsO_3)_2$ alb, Ag_3AsO_3 galben $3Cu(AsO_2)_2$, $Cu(OCOCH_3)_2=$ =verde de Paris. Excepțional toxic. Insecticid.
+3	$H_2(HPO_3)$ ac. fosforos	$PCl_3+H_2O \xrightarrow{\text{gheață}} H_3PO_3+HCl$	Solid, T_t 70°C, $pK_a=2$, reducător eficace	$H_3PO_4+2H_3O^++2e^- \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons H_3PO_3+3H_2O$ $E°=2,02$ $PO_4^{3-}+2H_2O+2e^- \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons HPO_3^{2-}+3OH$ $E°=1,05$ Săruri cu ioni $H_2PO_3^-$ și HPO_3^{2-} dar cu radicali alchil, R_3PO_3
	Emetic	Tartrat acid $KHC_4H_4O_6+1/2Sb_2O_3 \rightarrow$ $\rightarrow K[C_4H_2O_6\ Sb(OH)_2]1/2H_2O$ emetic	emeticul este sol. H_2O nu hidrolizează. Nu este tartrat de antimonil.	

	$Sb(OH)_3$	Emetic+H_2SO_4(HCl) → → $Sb(OH)_3$ compoz. aproximativă.	Precipitat alb, voluminos, nestoechiometric. Sol. baze → antimonați, sol. acizi → săruri Sb (III)	$Sb(OH)_3 \xrightarrow{>40^\circ} Sb_2O_3$ $Sb(OH)_3+NaOH \rightarrow$ $\rightarrow NaSbO_2+2H_2O$
	$Bi(OH)_3$	$Bi_2O_3+NaOH \rightarrow Bi(OH)_3$ NH_3+H_2O	Precipitat alb, gelatinos, bazic.	$Bi(OH)_3+HNO_3 \rightarrow BiONO_3$
+5	H_3PO_4 ortofosforic	vezi text		
	H_3AsO_4 ortoarsenic	As, $As_2O_3+HNO_3$ conc. H_3AsO_4	Crist. mici cu 1/2 H_2O. f. sol. H_2O, $K_{a1}=5\cdot10^{-3}$, $K_{a2}=4\cdot10^{-5}$, $K_{a3}=6\cdot10^{-10}$. Bun oxidant.	Arsenații sînt identici ca formulă cu fosfații (și izomorfi). Acidul se util. în ind. coloranților ca oxidant. Arseniații sînt toxici, bune insecticide în agric. și silvicultură.
+5	$H[Sb(OH)_6]$	Cunoscut doar în soluție apoasă Sb_2O_5+KOH exces $\xrightarrow{topire}$ $\longrightarrow K[Sb(OH)_6]$ și puțină H_2O	Crist. albe, Sol. H_2O	reactiv pt. Na^+ deoarece $Na[Sb(OH)_6]$ pp. alb insol. H_2O
+5	$H_4P_2O_7$ ac. (pirofosforic) difosforic $(HPO_3)_3$ ac. metafosforic	$2H_3PO_4 \xrightarrow{topire} H_4P_2O_7+H_2O$ $NH_4MgPO_4 \xrightarrow{calcinare} Mg_2P_2O_7+$ $+NH_3$ $H_3PO_4 \xrightarrow{încălz.} (HPO_3)_n$	$K_{a1}>10^{-1}$, $K_{a2}=3,2\cdot10^{-2}$ $K_{a3}=1,7\cdot10^{-6}$ $K_{a4}=6\cdot10^{-9}$ masă dură, sticloasă.	Săruri de sodiu, obișnuit trimetafosfați, sol. în H_2O.

sau prin reacții cu donori de electroni ca aminele sau eterii. În acest caz se formează azotați de aducți ce au stoechiometria $BNO^+NO_3^-$ sau $B_2NO^+ NO_3$, unde B=baza organică.

Reacțiile N_2O_4 cu unele săruri minerale conduc la nitrați anhidri:



$$N_2O_4+KCl \rightarrow KNO_3+NOCl$$

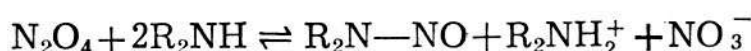


$$N_2O_4+NaClO_3 \rightarrow NaNO_3+NO_2+ClO_2$$

iar amestecarea N_2O_4 cu solvenți aminați sau hidroxilați conduce la nitrozarea solvenților:

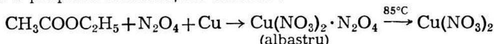


$$N_2O_4+ROH \rightleftharpoons RONO+RONO_2^+ +NO_3^-$$



$$N_2O_4+2R_2NH \rightleftharpoons R_2N—NO+R_2NH_2^+ +NO_3^-$$

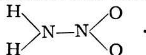
În schimb alți solvenți ca esterii (acetatul de etil spre exemplu) împreună cu N_2O_4 dizolvat, se utilizează pe scară largă în sinteza anorganică fină pentru prepararea azotaților anhidri:



$$CH_3COOC_2H_5+N_2O_4+Cu \rightarrow \underset{\text{(albastru)}}{Cu(NO_3)_2\cdot N_2O_4} \xrightarrow{85°C} Cu(NO_3)_2$$

Oxoacizii azotului (tabelul 16.10) sînt importanți și bine studiați. Acidul hipoazotos ($H_2N_2O_2$) formează săruri de sodiu solubile în apă și de argint insolubile. Este un acid foarte slab, $pK_a=7$, agent reducător energic; se descompune ușor în N_2O.

O combinație izomeră cu acidul hipoazotos este nitramida sau nitramina $NH_2—NO_2$ cu o structură simetrică



.

Se prezintă sub formă de cristale incolore solubile în eter, alcool, apă. Soluțiile apoase sînt slab acide, $K_a=2{,}55\cdot10^{-7}$.

Acidul azotos liber, HNO_2, nu este cunoscut decît în stare de vapori, datorită echilibrului:

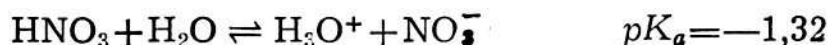


$$NO+NO_2+H_2O \rightleftharpoons HNO_2 \qquad K_{25°C}=1{,}74\ atm^{-1}$$

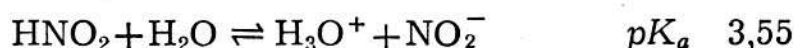
Soluțiile apoase sînt nestabile și disproporționează (tabelul 16.10); de aceea acidul azotos acționează ca oxidant sau reducător, în funcție de partenerul de reacție.

Acidul azotic, cel mai important oxoacid al azotului, se poate obține anhidru sub formă de cristale albe ce se topesc la —41°C dînd un lichid galben palid ce conține ionii NO_3^- și NO_2^+. Ionul azotat este foarte stabil datorită unei delocalizări a electronilor, ceea ce conduce la o structură simetrică cu distanța N—O de 121 pm și unghiuri de 120° între legături.

În soluții apoase HNO_3 și HNO_2 sînt donori de protoni ionizînd:

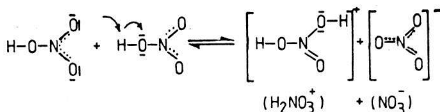


$$HNO_3+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ +NO_3^- \qquad pK_a=—1{,}32$$

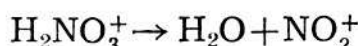


$$HNO_2+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ +NO_2^- \qquad pK_a\ \ 3{,}55$$

În acizi foarte tari, HNO_3 și HNO_2 sînt acceptori de protoni (baze). În HNO_3 conc. și anhidru se realizează reacția care conduce la formarea ionului nitril NO_2^+:

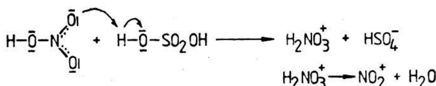


Ionul $H_2NO_3^+$ este izoster cu H_2CO_3 și elimină foarte ușor apă formînd cationul nitril:



$$H_2NO_3^+ \rightarrow H_2O + NO_2^+$$

În H_2SO_4 monohidrat, sau în $HClO_4$, procesul este similar



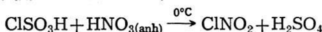
Se cunosc și complecși de nitril $NO_2^+ [BF_4]^-$, $NO_2^+ [PtF_6]^-$.

Halogenuri de nitril. Se cunosc doar fluorura și clorura de nitril. Fluorura NO_2F se prepară prin acțiunea fluorului asupra unui exces de NO_2 sau a $NaNO_2$ la cald:



$$NaNO_2 + F_2 \rightarrow NaF + NO_2F$$

Clorura de nitril este preparată cu randamente mari prin acțiunea HNO_3 anhidru asupra acidului clorsulfonic:



$$ClSO_3H + HNO_{3(anh)} \xrightarrow{0°C} ClNO_2 + H_2SO_4$$

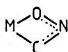
Amîndouă halogenurile sînt gaze incolore, molecule plane, foarte reacționabile. Cu apă hidrolizează în HNO_3 și HX.

La fel se comportă HNO_2, formîndu-se cationi nitrosil NO^+:

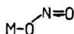


$$HNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow NO^+ + H_2O + HSO_4^-$$

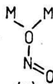
Ionul nitril de joasă simetrie, C_{2v}, posedă perechi libere de electroni atît la atomul de azot cît și la cel de oxigen și de aceea este un nucleofil ambifuncțional, putînd forma prin coordinare combinații complexe atît prin atomul de oxigen — ONO cît și prin cel de azot — NO_2 cele de forma (d) mai frecvente ca (c):



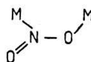
(a)



(b)



(c)

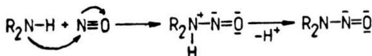


(d)

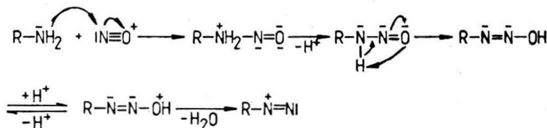
Azotiți. Azotiții metalelor alcaline sau alcalino-teroase preparați prin reacția dintre hidroxid sau carbonat cu soluția apoasă de HNO_2 sînt substanțe alb-gălbui, cristalizate (procesul de cristalizare decurge foarte greu) și higroscopice. Azotitul de argint sau de mercur (I) sînt greu solubili. Sub acțiunea căldurii se descompun după o cinetică complicată, cu formare de oxid de azot, dioxid de azot, azotat și azot molecular. În soluții apoase azotiții hidrolizează alcalin. Cu oxigenul din aer se oxidează la azotați. Azotiții sînt toxici pentru om, dar mai ales pentru plante.

Reacțiile HNO_2 sau ale cationilor nitrosil NO^+ cu baze ce conțin azot sînt deosebit de importante pentru sinteza chimică.

Aminele secundare atacă nucleofil speciile N—O și, după eliminare de proton sau de apă din produsul intermediar, ia naștere nitrosamina:

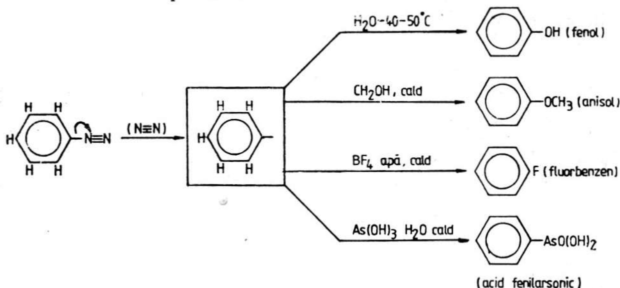


Aminele primare, aromatice, la rece atacă NO_2^+ formînd săruri de diazoniu

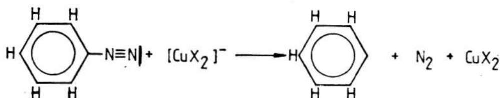


Prepararea sărurilor de diazoniu explică necesitatea fabricării de mari cantități de nitriți alcalini.

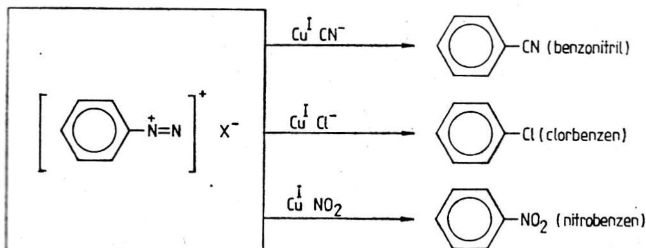
Sărurile de diazoniu sînt instabile, explozive la cald, dar soluțiile lor pot fi păstrate la temperaturi mai scăzute ca 5°C. Ele reprezintă excelenți intermediari pentru sinteze organice, deoarece prin încălzire iau naștere cationii de aril care reacționează extrem de ușor cu agenți nucleofili formînd diferite produse:



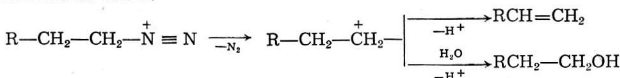
În prezența catalizatorilor de cupru (I), sărurile de diazoniu sînt reduse la radicali aril (extrem de reactivi) și azot



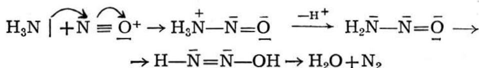
Formarea radicalilor facilitează o serie de reacții de substituție, cele mai importante fiind reacțiile *Sandmayer*. Dacă la o soluție apoasă, rece, a unei săruri de diazoniu se adaugă o sare complexă de cupru (I) de tipul $M_n^I[CuY_{n+1}]$ și se încălzește, se degajă azot, iar gruparea diazoniu se înlocuiește cu restul Y din complex



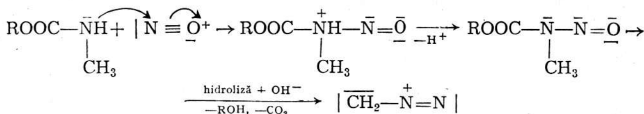
Sărurile alifatice de diazoniu nu au posibilitatea de a se stabiliza intramolecular prin conjugarea grupării $-\overset{+}{N} \equiv N|$ cu un sistem aromatic și deci, preparate în aceleași condiții ca cele aromatice, nu vor fi stabile. De aceea reacția dintre *HNO_2 și amine alifatice* conduce la azot și o olefină sau un alcool:

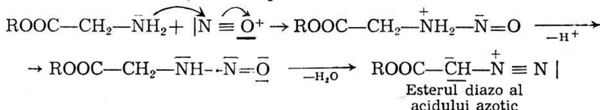


Analog se poate reprezenta reacția dintre amoniac și HNO_2 care conduce la azot și apă:



Reacția HNO_2 cu *n*-alchiluretani conduce la diazometan:



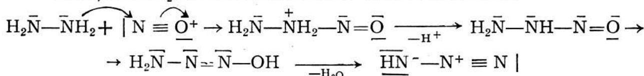


Similare sînt reacțiile HNO_2 cu esterii α-aminoacizilor:

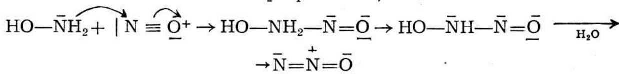
Esterul diazo al acidului azotic

Ambele produse de reacții sînt utilizate ca agenți de alchilare.

Reacția HNO_2 cu hidrazina conduce la acid azothidric:

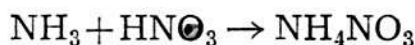


Acidul azotos formează N_2O prin reacția cu hidroxilamina:



Reacțiile acidului azotic cu aminele nu au importanță preparativă.

Azotați. Acidul azotic formează un singur tip de săruri numite *azotați*, cu formula M^INO_3. Există și azotați bazici. În mod obișnuit, azotații se obțin prin neutralizarea acidului azotic diluat cu o bază: NH_3 sau NaOH, sau prin reacția cu carbonați și respectiv cu oxizi bazici:



$$NH_3+HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$



$$CaCO_3+2HNO_3=Ca(NO_3)_2+CO_2+H_2O$$

Din soluțiile obținute, azotații se obțin prin evaporare și cristalizare. Azotații se pot clasifica în două grupe: *covalenți* și *ionici*.

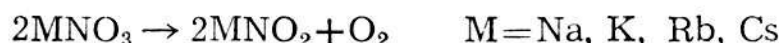
Azotații *covalenți* sînt de fapt esteri ai acidului azotic și pot fi reprezentați prin formula $RONO_2$. În general, azotații covalenți sînt instabili și explozivi, cum ar fi azotatul de glicerină, de celuloză.

Azotații *ionici* sînt cristalini, solubili în apă. Unii ca NH_4NO_3, $NaNO_3$ sînt foarte higroscopici, iar $Ca(NO_3)_2$ este delicvescent. Cei ai metalelor alcaline sînt anhidri, iar ai metalelor alcalino-teroase sînt hidrați cu atît mai puțin cu cît sînt mai grei. Azotații de Ni, Co, Cu, Mn, Cd sînt hexahidratați, cei de Fe, Al, Cu și pămînturi rare cristalizează cu nouă molecule de apă — $M(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Azotații nu suferă hidroliză apreciabilă,

decît dacă provin de la baze slabe (metale trivalente și divalente). Se formează în acest caz săruri bazice: $Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgO$; $Zn(NO_3)_2 \cdot 3ZnO$.

Azotații se topesc la temperaturi destul de joase între 25,8°C ($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) și 470°C ($Pb(NO_3)_2$. Fără a se descompune se topesc NH_4NO_3 (170°), $LiNO_3$ (264°), $NaNO_3$ (314°), KNO_3 (339°).

Prin încălzire peste punctul de topire, azotații metalelor alcaline (excepție $LiNO_3$) trec în azotiți și pun în libertate oxigen:



$$2MNO_3 \rightarrow 2MNO_2 + O_2 \qquad M = Na, K, Rb, Cs$$

$LiNO_3$ și $TlNO_3$ se transformă în oxizi cu degajare de NO_2 și O_2



$$LiNO_3 \rightarrow Li_2O + 2NO_2 + 1/2O_2$$

De asemenea, prin calcinare, azotații metalelor în stările de oxidare II și III trec în oxizi, NO_2 și O_2:



$$MNO_3 \rightarrow MO + 2NO_2 + 1/2O_2$$



$$M = Be, Mg, Sr, Pb, Co, Zn, Cd, Pd$$



$$2M(NO_3)_3 \rightarrow M_2O_3 + 6NO_2 + 3/2O_2$$



$$M = Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Co, Ce \ldots$$

Azotații metalelor nobile se descompun în metal NO_2 și O_2:



$$Au(NO_3)_3 \rightarrow Au + 3NO_2 + 3/2O_2$$

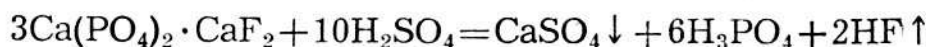
Deci, dacă în soluții apoase azotații nu au proprietăți oxidante (ca și clorații), prin descompunere la temperaturi ridicate devin oxidanți puternici. Pe această proprietate se bazează utilizarea lor la fabricarea prafului de pușcă, a altor explozivi, la dizolvarea unor metale sau oxizi prin topire oxidantă.

Azotatul de sodiu (salpetru de Chile) este utilizat încă pe scară mare la îngrășămînt sau la fabricarea pulberii negre. Azotatul de potasiu este considerat un îngrășămînt complex deoarece conține două elemente nutritive și este utilizat din ce în ce mai mult în agricultură ca îngrășămînt și în industria explozivilor. Aceleași utilizări le prezintă azotatul de amoniu cel mai folosit dintre toți azotații. Azotatul de calciu deși ar reprezenta un îngrășămînt ideal, nu poate fi utilizat din cauza calităților sale fizice nefavorabile (delicvescență).

Acidul ortofosforic (H_3PO_4) este cel mai cunoscut și totodată cel mai important compus al fosforului. Se fabrică industrial în cantități imense, în principal prin două procedee:

1) procedeul termic, care constă din obținerea fosforului alb pe cale termică, oxidarea sa la P_4O_{10} și reacția cu apă. Rezultă un acid foarte pur, de concentrație pînă la 85% H_3PO_4.

2) procedeul prin extracție. Apatitul se tratează cu acizi minerali, H_2SO_4, HCl, HNO_3. Acidul obținut este impur și de 30—45% concentrație:



$$3Ca(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 10H_2SO_4 = CaSO_4 \downarrow + 6H_3PO_4 + 2HF \uparrow$$

După filtrarea de $CaSO_4$ acidul se concentrează pînă la 50—55%. Tratarea apatitului cu HCl conduce la $CaCl_2$ care se separă de H_3PO_4 prin extracţie lichid-lichid cu alcool amilic sau alţi agenţi extractanţi. Utilizarea HNO_3 la atacul apatitului conduce la $Ca(NO_3)_2$, separarea acestuia efectuîndu-se prin scăderea temperaturii, prin extracţie lichid-lichid sau alte procedee.

Numai circa 10% din întreaga cantitate de acid fosforic este livrată ca atare, restul de 90% se prelucrează în aceeaşi uzină, pentru obţinerea de îngrăşăminte cu fosfor (în România la Valea Călugărească, Năvodari, Bacău, Turnu Măgurele etc.).

Acidul fosforic pur este un lichid siropos, incolor, higroscopic, miscibil în orice proporţie cu apa. Se poate cristaliza sub 42° (punctul de topire). Este o combinaţie foarte stabilă şi nu are proprietăţi oxidante (pînă la 350—400°C). La temperaturi ridicate sau în concentraţii mai mari ca 30% este extrem de corosiv şi reactiv. Topit conduce bine curentul electric, ceea ce sugerează o autoprotoliză



$$2H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4PO_4^+ + H_2PO_4^-$$

Acidul ortofosforic este un acid tribazic. După prima constantă de ionizare, este un acid de tărie medie la 25°C: $K_1=0,71\cdot10^{-2}$, $K_2=7,99\cdot10^{-8}$, $K_3=4\cdot10^{-13}$.

Se acceptă că în stare pură şi concentrată, grupările tetraedrice PO_4 sînt unite prin legături de hidrogen şi din această cauză lichidul este siropos.

Pentru concentraţii pînă la circa 50% moleculele de acid fosforic formează legături de hidrogen mai degrabă cu moleculele de apă decît cu anionii fosfat. De aceea soluţiile diluate nu sînt siropoase.

Acidul fosforic formează trei tipuri de săruri: MeH_2PO_4, Me_2HPO_4, Me_3PO_4 care se numesc *fosfaţi mono, di-* şi *tribazici,* sau *primari, secundari* şi *terţiari.*

Reacţia directă dintre acid fosforic şi hidroxizi alcalini sau alcalinoteroşi duce la produşi complicaţi, de obicei amestecuri în care predomină $Me^I_2HPO_4$ sau $M^{II}HPO_4$, în funcţie de *p*H. Fosfaţii minerali (tabelul 16.12) au importanţă tehnică excepţională ca îngrăşăminte, agenţi de tratare a apelor, schimbători de ioni etc.

Fosfaţii condensaţi conţin mai mulţi atomi de fosfor în moleculă uniţi prin atomi de oxigen. Unităţile de bază de tip PO_4 se pot uni în cicluri sau în catene liniare. Unirea în cicluri — minimum 3 grupări — duce la metafosfaţi (3—7 atomi P).

Fosfaţii condensaţi se pot prepara prin deshidratarea ortofosfaţilor în condiţii variate de temperatură (300—1 200°C). Mixturile obţinute pot fi separate prin utilizarea răşinilor schimbătoare de ioni sau prin cromatografie. Structura lor prezintă importanţă deosebită în biochimie, fiind prezentă în ionii de adenosintrifosfat ş.a.

Fosfaţii condensaţi formează complecşi solubili cu multe metale şi se utilizează mult ca agenţi de tratare a apelor industriale sau pentru a împiedica formarea crustelor pe cazanele de abur.

Fosfați cu deosebită importanță tehnică

Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
$NH_4H_2PO_4$	$Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4 + 2NH_4H_2PO_4$ $H_3PO_4 + NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4H_2PO_4$	Crist. albe, stabile Sol. H_2O (23%) Hidroliz. acid. Solid, incolor, monoclinic.	Îngrășămînt $NH_4H_2PO_4 + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2PO_4^- + H_3O^+ + NH_3$
$(NH_4)_2HPO_4$	$H_3PO_4 + 2NH_3 \xrightarrow[70°C]{pH=5,8-6} (NH_4)_2HPO_4$	Sol. H_2O (8%) La 70° se descomp. Higrosc. Hidroliz. bazic	Îngrășămînt la ignifugarea țesăturilor, reactiv
$NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4 =$ amonfos.	$H_3PO_4 + NH_3 + H_2O \rightarrow$ cca. 20% NH_4HPO_4 + 80% $(NH_4)_2HPO_4$	Cristale sau granule, stabile sol. H_2O, reacție neutră	Excelent îngrășămînt
$NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$	$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_3 + 6H_2O \rightarrow NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O + 2NaCl$	Cristale albe	Analiza chimică a Mg
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ fosfat disodic	Na_2CO_3 sau $NaOH + H_3PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4$	Cristale incolore. Se deshidratează în aer.	$Na_2HPO_4 \xrightarrow{\text{aer, 14 zile}} Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{40°}$ topire $\xrightarrow{100°}$ $\rightarrow$ anhidru $Na_2HPO_4 \xrightarrow{>100°} Na_4P_2O_7$; T_t 970° Utilizări ca reactivi și îngrășămînt.

Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	$NaOH+H_3SO_4 \xrightarrow[70°]{pH>12} Na_3PO_4 \cdot 6H_2O$ La $>100°$ se obține $Na_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$	Crist. albe; sol. H_2O	Largi utilizări la desincrustarea cazanelor de abur, la dedurizarea apelor
NH_4NaHPO_4 „sare de fosfor"	$Na_2HPO_4+NH_4Cl \rightarrow$ $\rightarrow NH_4NaHPO_4+NaCl$	Crist. monocline cu H_2O incolore, stabile	Servește la prepararea perlei de fosfor în chimia analitică și la obținerea pirofosfaților
KH_2PO_4	$KCl+H_3PO_4 \xrightarrow{topire}$ $\rightarrow HCl+H_2O+KPO_3$ insol. răcit brusc pe placă $\rightarrow$ solubil. din soluție $\rightarrow KH_2PO_4$	Crist. albe tetragonale, sol. H_2O, insol. alcool	Îngrășămînt complex
K_3PO_4	$Ca(H_2PO_4)_2+6KOH \rightarrow$ $\rightarrow K_3PO_4+Ca(OH)_2+4H_2O$	Crist. albe, sol. H_2O stabile	Îngrășămînt complex
$Ca(H_2PO_4)_2$ fosfat primar de Ca	$Ca_3(PO_4)_2+H_3PO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2$	Cristale albe, sol. H_2O	Îngrășămînt
$Ca(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ superfosfat	$Ca_3(PO_4)_2+2H_2SO_4+4H_2O \rightarrow$ $\rightarrow Ca(H_2PO_4)_2+2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Masă cristalină maronie, parțial sol. H_2O, stabil, reacție acidă $\sim$1—3% H_3PO_4	Excelent îngrășămînt cu 18% P_2O_5 superf. simplu Atacul rocii fosf. cu ac. fosforic $\rightarrow$ superfosfat triplu 40—45% P_2O_5 sol. H_2O Excelent îngrășămînt.
$CaHPO_4$ fosfat secundar „precipitat"	$CaCl_2+Na_2HPO_4 \xrightarrow{pH=7}$ $\rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Crist. albe insol. H_2O, ușor sol. în acizi	$7CaHPO_4+H_2O \xrightarrow{\text{în timp}}$ $\rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH+2Ca(H_2PO_4)_2$ Îngrășămînt
$Ca_3(PO_4)_2$	Pur nu se poate prepara prin precipitare din soluție apoasă		
	$Ca^{2+}+NH_3$ (sau NH_4Cl)+ $+Na_2HPO_4 \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH$	Amestecul $Ca_5(PO_4)_3OH$ și $CaHPO_4$ poate fi confundat cu $Ca_3(PO_4)_2$ care însă se obține prin calcinarea amestecului	

Este important că toți fosfații condensați hidrolizează mai lent sau mai repede, produsul final al hidrolizei fiind întotdeauna ortofosfatul. Similari fosfaților condensați sînt și arseniații condensați.

Compuși de fosfoniu, arsoniu, stiboniu. Fosfina (PH_3) are, ca și amoniacul, o structură piramidală cu un unghi de H—P—H de 93°. Este o bază mai slabă decît NH_3, iar sărurile sale (de fosfoniu PH_4^+) sînt mult mai puțin stabile decît cele de amoniu și sînt ușor descompuse de apă:



$$PH_4^+I^- + H_2O \rightarrow PH_3 + H_3O^+I^-$$

Constanta de bazicitate a fosfinei este estimată la 10^{-26}; sărurile de fosfoniu sînt deci total hidrolizate în apă. Fosfina se dizolvă bine în acizi foarte tari, formînd săruri ce conțin specii PH_4^+. Bazele cuaternare de fosfoniu sînt foarte puternic ionizate. Afinitatea pentru proton a PH_3 este mult mai slabă comparativ cu cea a NH_3. Ionul PH_4^+ este tot tetraedric cu legăturile P—H de 141,4 pm (P—H în PH_3 este de 144 pm)



$$NH_3 + H^+_{(g)} \rightarrow NH^+_{4(g)} \qquad \Delta H = 866\ kJ \cdot mol^{-1}$$



$$PH_{3(g)} + H^+_{(g)} \rightarrow PH^+_{4(g)} \qquad \Delta H = 770\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Cea mai cunoscută sare de fosfoniu este iodura (PH_4I) care se formează prin amestecul gazelor $NH_3 + HI$, sub formă de cristale incolore.

Bromura și clorura sînt evident mai puțin stabile; presiunea de disociere a PH_4Cl în PH_3 și HCl atinge 1 atm la 0°C.

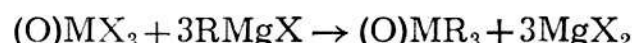
PH_4Cl este stabilă la —75°C dar se descompune pe la —50°C, temperaturile corespunzătoare sînt:

	Stabilă la:	Se descompune la:
pentru PH_4Br	—50°C	0°
pentru PH_4I	0°C	62°

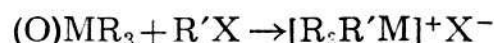
Același ordin de mărime există și între temperaturile de stabilitate și de descompunere ale sărurilor de amoniu, cu deosebirea că limitele sînt situate între +250 și 400°C.

Derivați organici. Se cunosc extrem de mulți derivați organici ai fosfinei, arsinei, stibinei. Importante sînt alchil sau aril fosfinele și respectiv arsinele.

Asemănătoare sărurilor de amoniu se cunosc și săruri de fosfoniu (PR_4^+), arsoniu (AsR_4^+), stiboniu (SbR_4^+), unde R este un radical organic. Cea mai simplă metodă de fabricare a fosfinelor substituite este reacția dintre MX_3 sau MOX_3 cu reactivi *Grignard* și apoi cu halogenuri de alchil sau aril pentru a obține săruri ionice:

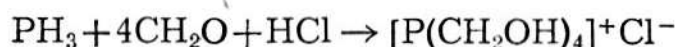


$$(O)MX_3 + 3RMgX \rightarrow (O)MR_3 + 3MgX_2$$



$$(O)MR_3 + R'X \rightarrow [R_3R'M]^+X^-$$

Compușii organo-fosforici cel mai ușor de obținut sînt de tipul clorurii de tetrametilolfosfoniu, plecîndu-se de la PH_3 cu formaldehidă în soluții clorhidrice (HCl):

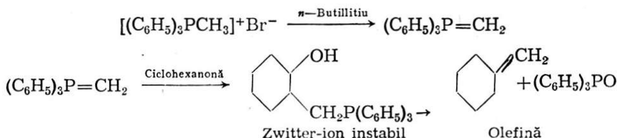


$$PH_3+4CH_2O+HCl \rightarrow [P(CH_2OH)_4]^+Cl^-$$

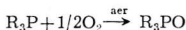
Sarea obținută se prezintă sub formă de cristale albe solubile în apă și reprezintă o formă comercială de fosfoniu. Prin adiție de baze această sare dă $P(CH_2OH)_3$, deci derivatul organic al fosfinei.

Exceptînd hidroxizii care sînt lichide siropoase, sărurile cuaternare, „oniu“ sînt substanțe solide, albe stabile. Tetrafenil stiboniul ca și tetrafenilarsoniul reprezintă reactivi pentru precipitarea cantitativă a anionilor mari ca ReO_4^-, ClO_4^- ca și ai anionilor complecși ai metalelor și se folosesc în chimia analitică sau la extracția anionilor din medii apoase.

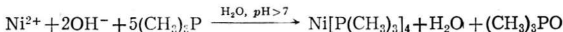
Trimetilfosfina — $(CH_3)_3P$ este ușor oxidată de aer, celelalte sînt stabile; compușii R_3MO sînt toți stabili. Trialchil ca și triaril fosfinele, arsinele stibinele sînt foarte buni donori față de metalele tranziționale și sînt utilizate frecvent ca liganzi π. Trifenilfosfina — $(Ph_3)P$ este o substanță cristalină, albă, folosită la prepararea multor compuși element-organici (v. cap. 9) sau industrial la sinteza olefinelor după *Witting:*



Alchilfosfinele prin oxidare trec în oxizi de trialchilfosfină



$$R_3P+1/2O_2 \xrightarrow{aer} R_3PO$$



$$Ni^{2+}+2OH^-+5(CH_3)_3P \xrightarrow{H_2O,\ pH>7} Ni[P(CH_3)_3]_4+H_2O+(CH_3)_3PO$$

Oxidarea $(CH_3)_3P$ se realizează concomitent cu reducerea nichelului de la +2 la zero.

Oxizii trialchil sau triarilfosfinelor, cum ar fi trioctilfosfinoxidul (TOPO) sînt excelenți agenți chelatizanți, larg utilizați în procedeele moderne de extracție lichid-lichid a metalelor, mai ales pentru obținerea metalelor de puritate avansată.

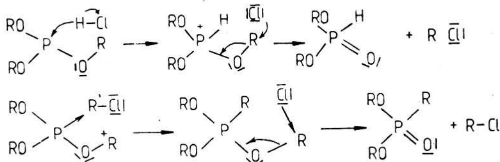
Esteri ai acidului fosforos-$P(OR)_3$ iau naștere prin reacția dintre PCl_3 și un alcool corespunzător



$$PCl_3+3ROH+3\ Bază \longrightarrow P(OR)_3+3(B—H)\ Cl$$

Reacția se conduce în prezența unei baze ca piridină sau dimetilanilină care blochează acidul clorhidric rezultat.

În absența bazei reacția decurge mai departe cu formare de $PO(OR)_3$ (Reacția *Michaelis—Arbuzov*):



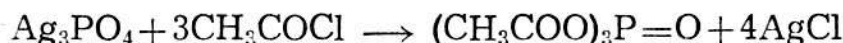
Reacția *Michaelis—Arbuzov* decurge cel mai bine cu ioduri de alchil și la temperaturi peste 100°. Se prepară astfel diesteri ai acidului fosforic — $R'PO(OR)_2$ din triesterii acidului fosforos și halogenuri de alchil.

Esterii acidului fosforic se obțin de obicei prin reacția dintre oxotriclorura de fosfor cu un alcool, reacția decurgînd mai puțin violent ca la utilizarea PCl_3



$$O{=}PCl_3 + 3ROH \longrightarrow O{=}P(OR)_3 + 3HCl$$

sau din cloruri acide cu fosfatul de argint:



$$Ag_3PO_4 + 3CH_3COCl \longrightarrow (CH_3COO)_3P{=}O + 4AgCl$$

Fosfatul de trin-*n*-butil, TBP, în soluție de kerosen (petrol lampant) se utilizează în extracția azotaților de uraniu și plutoniu sub formă de $MO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ solubil în solventul organic. Prin spălarea fazei organice cu HNO_3 0,1 m ce conține un agent reducător Pu VI se reduce la Pu III și trece în faza apoasă. Uraniul VI neredus, solvatat de TBP, rămîne în soluția de kerosen și se spală cu apă, deoarece azotatul de uranil este ionic și va trece în soluție apoasă.

Utilizarea acidului 2-etil-hexil-fosforic (D_2EHPA) în concentrație 0,5 $mol \cdot l^{-1}$ în amestec cu oxidul de trioctilfosfină (TOPO) 0,135 $mol \cdot l^{-1}$, dizolvați în lampant, a fost de asemenea aplicată cu succes în extracția uraniului din acidul fosforic de extracție.

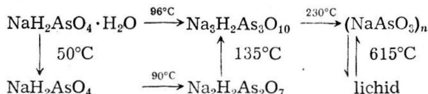
Fosfații organici, componenți printre altele și ai acizilor nucleici, au o importanță majoră în procesele biologice.

Oxoacizii arsenului în stare inferioară de oxidare sînt încă imperfect cunoscuți și pot fi priviți mai degrabă ca oxizi hidratați $As_2O_{3(aq)}$. Se oxidează ușor în aer. Sărurile lor sînt cunoscute și stabile. Arseniții obținuți prin tratarea As_2O_3 cu hidroxizii metalelor alcaline pot fi normali sau acizi: K_3AsO_3 sau K_2HAsO_3. Sînt ușor solubili, dar hidrolizează foarte repede fiind sărurile unui acid slab. Metalele grele dau arseniți normali: $Pb_3(AsO_3)_2$ (alb), Ag_3AsO_3 (galben).

Verdele de *Paris* este un arsenit complex format din cristale mixte de arsenit și acetat de cupru II: $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(OOCCH_3)_2$. Este excepțional de toxic pentru om. Se utilizează ca insecticid în horticultură.

Acidul arsenic (acid slab $K=5\cdot10^{-3}$) și sărurile sale sînt combinații stabile izomorfe cu ortofosfații, avînd aceleași formule, aceleași forme cristaline și molecule de apă de cristalizare și chiar aceeași solubilitate.

Ortoarsenitul de sodiu hidratat formează și el un sistem complex prin încălzire, nu atît de complicat ca cel al fosforului



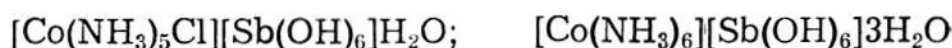
Nu se cunosc compuși ai arsenului analogi trimetafosfatului de sodiu.

Chimia antimoniului V cu oxigenul este foarte diferită de cea a N, P, As, deoarece ea se bazează pe coordinarea octaedrică a Sb(V) cu oxigenul și nu pe cea tetraedrică.

Acidul liber sau ioni SbO_4^{3-} nu există în soluție apoasă. În soluții apoase se cunoaște $H[Sb(OH)_6]$ care formează săruri:



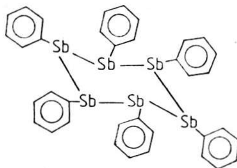
numiți înainte *piroantimoniați*. Ionul K^+ se poate înlocui cu amine de Co sau Cu:



O altă serie de compuși cu oxigenul o reprezintă oxizii micști, cu formulele: M^ISbO_3, $M^{III}SbO_4$, $M_2^{II}Sb_2O_7$ care conțin octaedri de SbO_6 și nu pot fi considerați antimoniați, așa cum se denumeau înainte. Spre exemplu: $NaSbO_3$ are structură asemănătoare ilmenitului ($FeO\cdot TiO_2$), iar $FeSbO_4$ are structură de rutil (TiO_2).

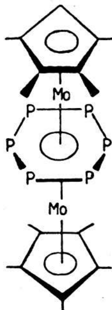
Tratarea $Bi(OH)_3$ cu clor în prezența soluțiilor puternic alcaline conduce la așa-numiții *bismutați* de tip $NaBiO_3$. Acesta se mai poate prepara din $Bi_2O_3+Na_2O_2$. Bismutații sînt nestabili și au mare putere oxidantă cu $E^\circ>1{,}3$ V.

În 1984 s-a reușit unirea a șase atomi de stibiu într-un ciclu formă scaun, similară ciclohexanului, dar stabilizată prin prezența a șase cicluri fenil-$(C_6H_5)_6Sb_6$. Molecula este centrosimetrică și se sintetizează din $C_6H_5Sb[Si(CH_3)_3]_2$ dizolvat în 1,4 dioxan și oxidat lent la aer. Produsul



obținut se separă direct din soluție sub formă de cristale aciculare galbene. Dizolvat în cloroform sau toluen este oxidat de aer cu formarea unor cristale incolore.

Și fosforul a putut fi încatenat în ciclu benzenic sub forma unui complex sandwich (O. J. Scherer ș.a., 1985): Sinteza compusului $[(\pi^5—C_5Me_5)Mo]_2\mu(\pi^6—P_6)$ se realizează prin reacția dintre $[(\pi^5—C_5Me_5)Mo(CO)_2]_2$ (Mo≡Mo) cu P_4.



Molecula obținută este centrosimetrică, cele două cicluri pentadienice ca și ciclul de fosfor sînt plane și paralele unul cu celălalt. Distanța medie P—P este de 217 pm, iar semnalul RMN pentru ^{31}P apare la —315,6 ppm.

Capitolul 17

GRUPA VI A. OXIGEN, SULF, SELEN, TELUR, POLONIU

17.1. CARACTERISTICI GENERALE

Elementele grupei VI A sînt nemetale cu excepția poloniului. Caracterul metalic apare și la telur, care formează săruri cu puncte de fierbere și de topire ridicate ($TeBr_4$, $TeCl_4$ etc.). Configurația electronică a stratului extern este $(ns)^2(np)^4$.

Energia de legătură. Elementele pot apare sub formă de molecule diatomice, oxigenul la temperatura obișnuită, S, Se, Te la temperaturi de peste 500°C. Energia legăturii indică stabilitatea descrescîndă a moleculelor diatomice:

	O_2	S_2	Se_2	Te_2	
$E_{leg}=$	490	429	352	184	$kJ \cdot mol^{-1}$

Potențialele de ionizare (tabelul 17.1) descresc de la oxigen la poloniu, concordant cu tendința de formare a ionilor pozitivi, caracteristic acestuia din urmă.

Afinitatea pentru electroni este mare la oxigen și descrește repede. Pentru procesul de formare a ionilor M^{2-}, afinitatea oxigenului este pozitivă +7,28 eV, iar a celorlalte elemente moderat negativă. Ionul de oxid O^{2-} se formează însă relativ ușor în compuși solizi, energia de rețea compensînd energetic procesul.

Electronegativitatea oxigenului este foarte mare (3,5), fiind depășită doar de aceea a fluorului. Celelalte elemente sînt moderat electronegative (2,5—2,1). Se explică astfel de ce oxizii sînt compuși ionici tipici comparativ cu sulfurile. La aceasta contribuie și polarizabilitatea ionilor sulfură S^{2-} mult mai mare ca a ionilor oxid O^{2-}, de unde deformarea ionilor S^{2-} în rețelele cristaline pînă la transformarea acestora în rețele adamantine (v. cap. 4). Tot polarizabilitatea ionilor S^{2-} explică în principal tendința cea mai pronunțată a sulfului de a forma legături stabile cu el însuși.

Raza ionică prezintă variații regulate în grupă. Pentru ionii M^{2-} este cuprinsă între 140 pm la O^{2-} și 221 pm la telur. Estimarea razelor pentru ionii M^{4+} conduce la valori excepțional de mici pentru oxigen

(9 pm) și sulf (29 pm), ceea ce demonstrează dificultatea extremă a acestor elemente de a forma ioni M^{4+} în procese chimice. Pentru telur însă raza M^{4+} este de 56 pm, ceea ce sugerează că împreună cu elemente electronegative telurul poate da compuși ionici, fapt confirmat de $TeCl_4$ și $TeBr_4$.

Oxigenul se aseamănă cu azotul, fiind un gaz la temperatura obișnuită. El se abate de la regula conform căreia numărul grupei corespunde valenței maxime, deoarece oxigenul nu prezintă orbitali liberi în stratul de valență. Regula octetului nu se aplică cu rigurozitate decît în cazul oxigenului.

Elementele grupei VI A își pot completa octetul fie prin punere în comun, cînd se realizează două legături covalente, fie prin acceptare de electroni cînd se formează compuși ionici.

Elementele sulf, selen, telur formează o triadă omogenă ale cărei proprietăți variază gradat pe măsura creșterii masei atomice. Aceste elemente posedă orbitali liberi *d* în stratul de valență care pot fi implicați în hibridizări cu orbitalii *s* și *p* spre a forma mai mult de patru legături σ cu alți atomi.

Sulful și mai rar selenul utilizează orbitali *d* spre a forma legături multiple. Scurtarea legăturilor S—O sugerează caracterul de legătură multiplă. Explicația este că orbitalii *d* ai sulfului acceptă electroni din orbitalii *p* dublu ocupați ai oxigenului.

Numărul de coordinație crește în grupă pe măsură ce crește masa atomică a elementelor. Deși regula lui *Pauli* admite numărul de coordinație patru pentru oxigen, se cunosc sigur doar compuși tricoordinați. Caracterul special al oxigenului mai poate fi evidențiat și prin faptul că el este un diradical paramagnetic la temperatură obișnuită. Oxigenul, sulful și chiar selenul prezintă o puternică tendință de a participa la formarea unor heterocicli organici sau chiar homocicli.

Covalențele normale se formează și prin încatenarea atomilor de același fel. Abilitate pentru încatenare are oxigenul care formează grupe peroxo și mai ales sulful, de exemplu în sulfani. Unele din proprietățile fizice ale acestora sînt prezentate în tabelul 17.1.

Poloniul este un metal bun conducător în timp ce sulful este un izolator. Rezistivitatea sulfului este $\rho=2 \cdot 10^{23}$ μΩcm. Selenul și telurul sînt intermediare. Coeficientul de temperatură al rezistivității este negativ pentru cele trei elemente, ceea ce este caracteristic nemetalelor.

Poloniul în ambele forme (cubică sub 100°C și romboedrică) este un metal ($\rho=43$ μΩcm) cu coeficientul de temperatură al rezistivității pozitiv.

Oxigenul gazos constă din molecule diatomice. Sulful α, β și ρ constă din molecule S_8. Selenul roșu constă din molecule Se_8 pe cînd cel cenușiu din lanțuri în zig-zag. Structura telurului se aseamănă cu a selenului cenușiu.

Oxigenul elementar se găsește în două forme alotrope: *dioxigenul* (O_2) și *trioxigenul* sau *ozonul* (O_3). Oxigenul este paramagnetic în toate stările de agregare. Teoria orbitalilor moleculari explică prin structura electronică: $(1s\sigma)^2(1s\sigma^*)^2(2p\sigma)^2(1p\pi)^4(1p\pi^*)^2$ paramagnetismul oxigenului.

Tabelul 17.1

Proprietăți atomice și fizice ale elementelor grupei VI A

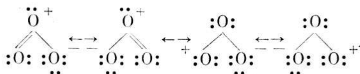
Proprietăți \ Element	Oxigen	Sulf	Selen	Telur	Poloniu
Simbol	O	S	Se	Te	Po
Masă atomică	15,999	32,064	78,96	127,00	(210)
Configurație electronică	$[He]2s^2p^4$	$[Ne]3s^2p^4$	$[Ar]3d^{10}4s^2p^4$	$[Kr]4d^{10}5s^2p^4$	$[Xe]\,4f^{14}5d^{10}6s^2p^4$
Raza ionică, pm	140	184	198	221	230
Raza covalentă, pm	73	104	117	137	—
Electronegativitatea *(Pauling)*	3,50	2,44	2,48	2,01	1,76
Stări de oxidare	II	II, IV, VI	II, IV, VI	II, IV, VI	II, IV, VI
Afinitate pt. electroni ($kJ \cdot mol^{-1}$)					
E^{2-}	—700	—300	—406		
E^{-}	141	196			
Energia de ionizare primară, $kJ \cdot mol^{-1}$	1 314	1 000	941	869	
Stare de agregare	gaz	solid	solid	solid	solid
Densitate, $g \cdot cm^{-3}$	1,14	2,06 (α)	4,79	6,24	9,2 (α)
Punct de topire, °C	—218,9	119 (β)	217	450	254
Punct de fierbere, °C	—182,9	444,6	684,8	1 390	962
Numere de coordinare, NC	1, 2, (3), (4)	2, 4, 6	2, 4, 6	6, (7), (8)	—
Abundența, p.p.m	466,0	520	0,09	0,002	—

Culoarea albastru-pal a oxigenului în fază gazoasă este în acord cu existența electronilor neîmperechiați caracteristică radicalilor liberi. Alte specii ionizate ale oxigenului cu unele proprietăți sînt redate în figura 17.1. Deoarece distanța O—O determinată experimental (127 pm) din ozon este cuprinsă între cea pentru legătura simplă din HOOH (149 pm) și cea dublă din O_2 (121 pm), se poate admite fie o delocalizare a electro-

Configurație electronica				
$2p\sigma^*$	—	—	—	—
$2p\pi^*$	↑ —	↑ ↑	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓
$2p\pi$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
$2p\sigma$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$1s\sigma^*$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$1s\sigma$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Specii	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
Distanța O-O	1,12	1,21	1,26	1,48
Electroni impari	1	2	1	0
Ordin legatură	2,5	2	1,5	1,0
Energie de disociere [kj/mol]	641	493	—	210

Fig. 17.1. Specii ionizate ale oxigenului.

nilor π în teoria orbitalilor moleculari, fie structuri în rezonanță. Unghiul la centrul moleculei este 116,5°.



Date spectrofotometrice la temperatura și presiunea obișnuită indică existența moleculelor O_4 diamagnetice.

Sulful prezintă relații structurale complexe în toate stările de agregare. Forma rombică (α) este stabilă pînă la 95,5°C, iar cea monoclinică (β) peste această temperatură. Deoarece entalpia acestei tranziții este mică (ΔH_t=0,40 kJ/at·g) procesul este lent. Este deci posibil să obținem sulf rombic prin încălzire rapidă și peste punctul său de topire (112,8°C). Sulful ρ se obține tratînd o soluție de HCl concentrat cu tiosulfat de sodiu și extrăgînd în eter, de unde precipită $S\rho$ hexagonal. Se cunoaște sulful plastic. Sulful lichid prezintă o variație a proprietăților cu temperatura. Aceasta a fost explicată prin ruperea homolitică a ciclurilor cu formarea unor biradicali puși în evidență de rezonanța electronică de spin. S-a apreciat că la circa 200°C lungimea medie a lanțurilor este $5 \cdot 10^5$ atomi. În stare de vapori există sigur molecule S_8 și S_2. Speciile S_6 și S_4 care se pare că ar apărea la anumite temperaturi, nu sînt sigure.

Selenul solid constă din două forme: una rombică și alta monoclinică. Ambele trec la încălzire în selen cenușiu cu structură în lanțuri în spirală. Interacțiile slabe dintre lanțuri conferă caracter metalic acestei forme. Fotoconductivitatea selenului susține caracterul său metalic.

17.2. STARE NATURALĂ

Oxigenul este cel mai abundent element de pe Pămînt (~45%). El este constituentul esențial al aerului (20,9% vol. oxigen) și al apei (89%). Scoarța terestră conține oxigen în silicați, carbonați, oxizi etc.

Sulful se găsește în stare nativă, apoi ca sulfuri (FeS_2 — pirită, $CuFeS_2$ — calcopirită, MoS_2 — molibdenită, PbS — galenă, Sb_2S_3 — stibină, ZnS — blendă, etc.) și sulfați ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — ghips, $BaSO_4$ — baritină, $PbSO_4$ etc.).

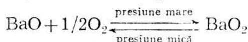
Selenul însoțește sulful vulcanic și sedimentar. Se găsește în selenuri: $(Ag, Cu)_2Se$ — eucairită $(Ag, Cu, Tl)_2Se$ — crookesită etc., în calcaruri și argile. Sursele industriale sînt nămolurile camerelor de plumb de la fabricarea acidului sulfuric, nămolurile anodice de la rafinarea cuprului, nămolul rezultat la procesul de cianurare a minereurilor de aur și argint etc.

Telurul se găsește sub formă de telururi și sulfotelururi metalice. El se extrage din noroaiele de la rafinarea cuprului, a metalelor rare sau nobile, din praful camerelor de desprăfuire a gazelor de la prăjirea piritelor și din alte surse.

Poloniul este un produs de dezintegrare a radiului. Din cauza vieții sale scurte, el nu se poate acumula.

17.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

Cea mai mare cantitate de oxigen se obține prin distilarea fracționată a aerului lichid. În trecut oxigenul s-a extras din aer prin *procedeul Brin*, bazat pe reacția BaO cu oxigenul din aer la 600°C:



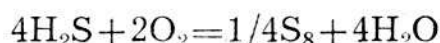
$$BaO + 1/2O_2 \underset{\text{presiune mică}}{\overset{\text{presiune mare}}{\rightleftharpoons}} BaO_2$$

Pentru necesități spațiale și ale submarinelor nucleare s-a pus la punct tehnica obținerii oxigenului din CO_2 cu ajutorul algelor sau prin hidrogenare catalitică urmată de electroliza apei formate. Au fost produse candele, purtători de oxigen care îl degajă la încălzire ($LiClO_4$ (85%) + + Mn (4%) și Li_2O_2).

În laborator se obține prin încălzirea $KMnO_4$ sau electroliza H_2O_2.

Sulful se obține prin *procedeul Frasch*, în urma unui proces de topire cu apă supraîncălzită și vapori (160°C și 16 atm) și forțat să iasă la suprafață cu aer (20—25 atm) prin tuburi concentrice. Acest procedeu evită mineritul.

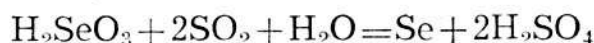
Din gazele industriale și naturale se extrage prin *procedeul Claus.* După extracție din aceste surse se regenerează H_2S, se concentrează și se oxidează catalitic:



$$4H_2S+2O_2=1/4S_8+4H_2O$$

Procedeul *Claus* a fost mult modificat în ultimul timp.

Selenul și telurul se obțin din nămolul anodic de la rafinarea cuprului, după transformare în selenit și telurit printr-un proces pirometalurgic. Neutralizînd cu H_2SO_4 soluția alcalină de selenit și telurit, telurul precipită ca dioxid hidratat și acidul selenos rămîne în soluție, de unde se precipită cu SO_2, sau cu zinc:

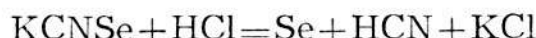


$$H_2SeO_3+2SO_2+H_2O=Se+2H_2SO_4$$

Nămolul obținut la fabricarea H_2SO_4 se tratează cu o soluție apoasă de KCN, se filtrează și se adaugă HCl cînd precipită selenul:

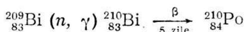


$$KCN+Se=KCNSe$$



$$KCNSe+HCl=Se+HCN+KCl$$

Prin iradierea cu neutroni a bismutului se obține poloniul (miligrame):



$$^{209}_{83}Bi\ (n,\ \gamma)\ ^{210}_{83}Bi \xrightarrow[5\ zile]{\beta} {}^{210}_{84}Po$$

17.4. REACȚII ALE ELEMENTELOR

Numărul de oxidare cel mai frecvent al oxigenului este —2. În apa oxigenată acesta este —1, în superoxizi este —2, iar în F_2O este +2. Pentru restul elementelor numerele de oxidare sînt prezentate în figura 17.2. Se observă instabilitatea mare a Se (VI) și deci marea putere

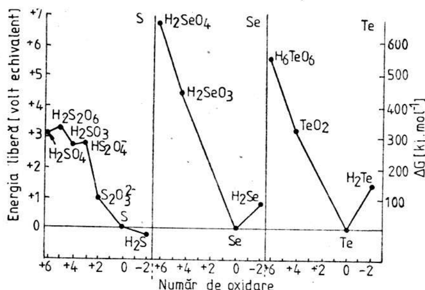


Fig. 17.2. Energia liberă în funcție de numărul de oxidare.

Număr de oxidare și stereochimia elementelor din grupa VI A

Nr. de oxidare	Perechi σ	Perechi π	Perechi neparticipante	Hibridizare	Formă	Grup	Exemple
+2	2	0	2	sp^3	Structură în V	C_{2v}	H_2S, Cl_2S, H_2Te, Me_2S
	3				Piramidală		Me_3S^+
	4				Plan pătrată		$Te[SC(NH_2)_2]_2Cl_2$
+4	2	2	1	sp^2	Unghiulară în V	C_{2v}	SO_2
	3				Piramidală		SF_3^+, SOF_2, SO_3^{2-}
					Plană trigonală		$(SeO_2)_n$
	4				ψ Trigonal bipiramidală		SF_4, RSF_3, Me_2TeCl_3
	4	2	0	sp^3	Tetraedrică	C_{2v}	Me_3SO^+
	5				ψ Octaedrică	T_d	$S_2OCl_2py_2$, SF_5^+, TeF_5^+
	6	0	0		Octaedrică		$SeBr_6^{2-}$, PoI_6^{2-}
+6	3	3	0	sp^2	Trigonală plană	D_{3h}	SO_3
	4				Tetraedrică		$SeO_4^{2-}(SO_3)_{(s)}$, SeO_2Cl_2
	5				Trigonal bipiramidală		SOF_4
	6	0	0	sp^3d^2	Octaedrică	O_h	RSF_5, SeF_6, $Te(OH)_6$

oxidantă a H_2SeO_4, stabilitatea la disproporționare a stării +4 pentru toate elementele, instabilitatea hidrurilor de selen și telur și instabilitatea la disproporționare a S(V) și S(III). Stereochimia acestor elemente rezultă din tabelul 17.2. Atomul de oxigen cu configurația electronică $1s^22s^22p_x^22p_y^12p_z^1$ nu-și poate crea noi stări de valență deoarece orbitalul 3*s* are o energie prea înaltă. Hibridizarea tetraedrică sp^3 se găsește într-o serie de compuși H_2O cu unghiul 104,5°, OF_2 cu unghiul 103°, OMe_2 cu unghiul 109°, ozon, eteri aromatici, H_3O^+. Compusul $(SiH_3)_2O$ liniar sugerează o hibridizare *sp* a oxigenului. Abaterea de la unghiul perfect tetraedric s-a explicat prin modelul VSEPR, repulsia între perechile de electroni de nelegătură care ar fi mai puternică decît a celor de legătură, ceea ce ar duce la micșorarea unghiului dintre perechile de legătură. Deoarece cei patru orbitali nu sînt folosiți în mod identic, nu este posibil ca structura compusului să fie perfect tetraedrică.

Oxigenul formează compuși tricoordinați (H_3O^+, R_3O^+, F_3B^-—$O^+(C_2H_5)_2$. O deosebită abilitate prezintă oxigenul de a forma legături multiple p_π—p_π sau dative p_π—d_π. În primul caz găsim astfel de legături în CO, CO_2, N_2O, NO etc. În al doilea caz orbitalii p_π dublu ocupați ai oxigenului acoperă orbitalii d_π liberi ai altui atom (R_3PO, R_2SO). Deși unghiul din H_2S este 92,1°, ceea ce ar sugera utilizarea unui orbital pur *p*, totuși constanta de cuplaj nuclear cuadrupolar reflectă contribuția orbitalilor *s* și *p* la orbitalii de legătură.

Reactivitatea elementelor este foarte diferită chiar între speciile aceluiași element. Oxigenul se combină cu aproape toate elementele. Ozonul este un oxidant mai puternic, cum rezultă din potențialele de oxido-reducere:



$$O_2+4H^++4e=2H_2O \qquad E^\circ=1,229\ V$$
$$O_3+2H^++2e=H_2O+O_2 \qquad E^\circ=2,07\ V$$

Puterea oxidantă a O_3 în mediu acid este depășită numai de fluor, perxenat, oxigen atomic, radicali OH și cîteva alte specii. Combinații complexe ale unor metale tranziționale sînt transportori reversibili de oxigen $[IrCl(CO)PPh_3)_2]$.

Sulful, *seleenul* și *telurul* sînt mai puțin reactivi decît oxigenul. Unele reacții ale sulfului, comune și pentru selen și telur, pot fi urmărite în fig. 17.3. Toate reacțiile cu S_8 cer deschiderea ciclului. O serie de reacții pot fi considerate ca un atac nucleofil la legătura S—S.

Pentru compușii cu legături S—S energia de activare în cazul unui atac S_N2 este cu atît mai mare cu cît mai scurtă este distanța S—S.

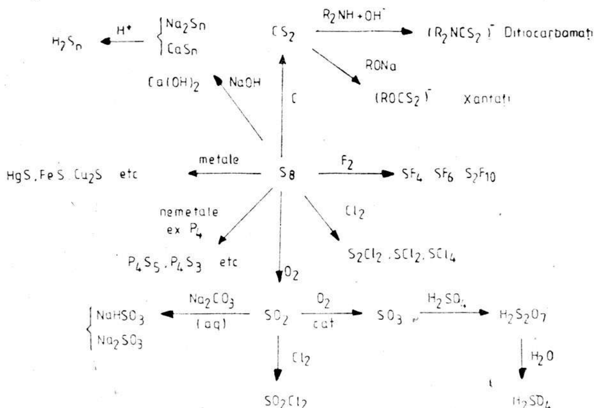
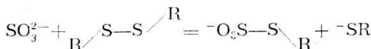


Fig. 17.3. Proprietăți chimice ale S_8.

Această constatare este în acord cu proprietățile slabe acceptoare ale sulfului care posedă un orbital de antilegătură care devine nucleofil în reacții ca:



$$SO_3^{2-}+ R\text{—}S\text{—}S\text{—}R = {}^-O_3S\text{—}S\text{—}R + {}^-SR$$

Capacitatea sulfului de a se încatena cu formare de punți — S—S — este apreciabilă și deosebit de importantă, explicînd vulcanizarea cau-

ciucului. Lucrări mai noi (W. Kissener și F. Vögte, 1985) reușesc legarea policiclurilor prin mai mulți atomi de sulf. Plecîndu-se de la 3-hexakis(mercaptometil)hexafenilbenzen (a) tratat cu 3-hexakis(brommetil)-hexafenilbenzen (b) s-au sintetizat cristale galben palid de hexasulfura unui policiclu (c) ce conține 6 punți de sulf (fig. 17.4).

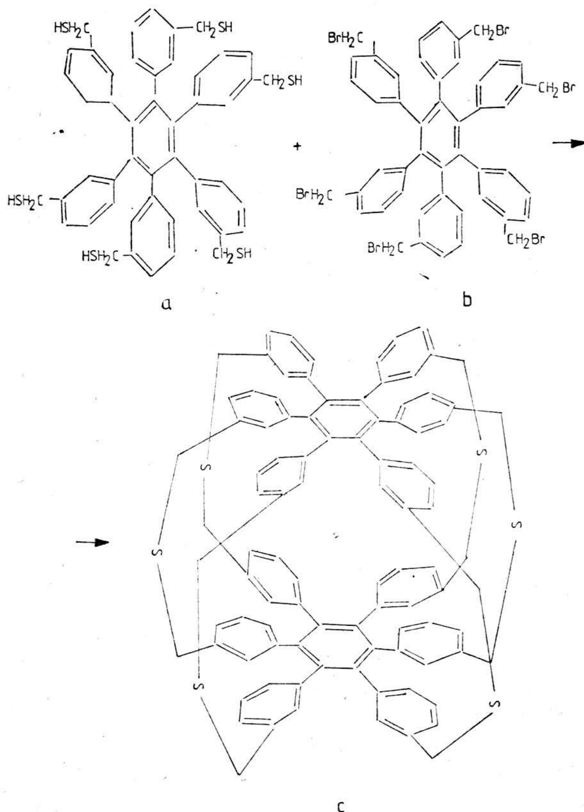


Fig. 17.4. Compuși policiclici ai sulfului.

Reacția analogă cu derivați de benzen nu a condus decît la maximum 5 punți de sulf (d). Compusul (e) ce ar conține 6 punți de sulf nu a putut fi încă sintetizat (fig. 17.5).

17.5. UTILIZĂRI

Oxigenul se utilizează în cantități mari la fabricarea oțelului, la sudură și ca oxidant în chimia de sinteză. Oxigenul lichid se utilizează în zborurile spațiale.

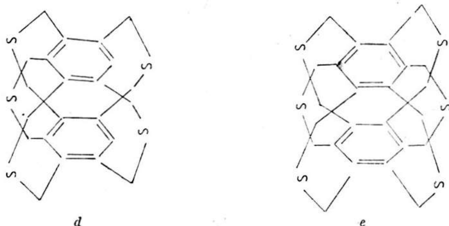


Fig. 17.5. Compuși ai benzenului cu sulful.

Peste 80% din producția de sulf se utilizează la fabricarea acidului sulfuric. Se mai utilizează la vulcanizarea cauciucului, obținerea explozivilor, chibriturilor și ultramarinului.

Selenul a fost folosit la fabricarea fotocelulelor datorită creșterii conductivității sale la lumină de circa 1 000 de ori. Se utilizează în xerografie, la colorarea sticlei și a pigmenților ceramici și cei pentru smalțuri. Selenul și telurul sînt agenți de vulcanizare secundari.

Poloniul 210 se utilizează ca sursă de neutroni și ca sursă de încălzire în sateliți.

17.6. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Oxizi, peroxizi, superoxizi. *Oxizi.* Toate elementele, cu excepția unor gaze inerte, formează *oxizi.* Ținînd seama de comportarea față de apă, oxizii se clasifică în *bazici, acizi* și *neutri.*

Oxizii bazici sînt oxizi ionici ai metalelor care, dacă se dizolvă în apă, formează soluții alcaline.

Oxizii acizi sînt compuși covalenți solubili ai nemetalelor și oxizii superiori ai metalelor de tranziție care dau soluții acide.

Clasificarea oxizilor după caracterul acid-bază (Arrhenius)

Bloc *s* și *p*

Bazici		Acizi				
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5		F_2O
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_3	SeO_2	Br_2O
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO	Sb_2O_3	TeO_2	I_2O_5
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3	PbO	Bi_2O_3	PoO_2	

Bloc *d*

Bazici		Acizi					Bazici		
Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7	Fe_2O_3	CoO	NiO	Cu_2O	ZnO
Y_2O_3	ZrO_2	Nb_2O_5	MoO_3	Tc_2O_7	RuO_4	Rh_2O_3	PdO	Ag_2O	CdO
Ln_2O_3	HfO_2	Ta_2O_5	WO_3	Re_2O_7	OsO_4	IrO_2	PtO	Au_2O	HgO
Ac_2O_3									

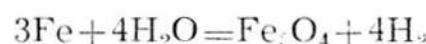
Oxizii neutri sînt apa și cîteva gaze insolubile ca CO și N_2O. Clasificarea oxizilor în acizi și bazici nu este rigidă. Oxizii din jurul liniei de diviziune din tabelul 17.3 sînt amfoteri. Oxigenul fiind puternic electronegativ formează compuși ionici cu metalele electropozitive. Cînd starea de oxidare a metalului crește, electronegativitatea crește și oxizii devin covalenți. Astfel, manganul formează un oxid ionic MnO cu rețea de clorură de sodiu, pe cînd Mn_2O_7 este un lichid covalent.

Oxizii nemetalelor variază de la monomeri volatili (CO_2, N_2O, SO_2) la macromolecule nevolatile (B_2O_3, SiO_2). Există o serie de oxizi intermediari care, datorită asocierii, sînt mai puțin volatili decît ar fi de așteptat (H_2O, SO_3, P_4O_{10}).

M e t o d e   d e   p r e p a r a r e. Mulți oxizi se obțin prin arderea în aer a elementului respectiv (bor, carbon, sulf, fosfor, zinc, cadmiu, indiu, taliu, cobalt, fer, osmiu, ruteniu, rhodiu). În concentrație limitată de oxigen se obțin oxizii inferiori (de exemplu: P_4O_6 în loc de P_4O_{10}).

Prin reducere cu carbon sau hidrogen, oxizii superiori trec în oxizi inferiori (ex. MnO_2 în MnO, iar V_2O_5 în V_2O_3 cu hidrogen).

Prin încălzire la roșu unele elemente (Fe, C, Mg) se oxidează cu vapori de apă:



$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

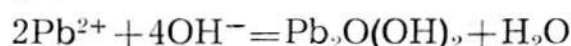
În mod obișnuit oxizii metalici se obțin prin descompunere termică a hidroxizilor, carbonaților sau azotaților:



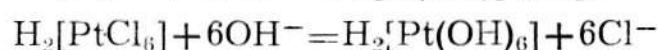
$$2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Unii hidroxizi se transformă în oxizi chiar prin fierbere în apă ($Tl(OH)_3 \rightarrow$ $\rightarrow Tl_2O_3$), pe cînd alții ($Cu(OH)_2$) nu pot fi complet deshidratați fără producerea unui oxid nestoechiometric.

Din săruri solubile rezultă, de obicei, cu alcalii un hidroxid ($Ca(OH)_2$), un oxid hidratat complex:

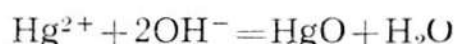


$$2Pb^{2+} + 4OH^- = Pb_2O(OH)_2 + H_2O$$



$$H_2[PtCl_6] + 6OH^- = H_2[Pt(OH)_6] + 6Cl^-$$

sau în unele cazuri chiar un oxid:



$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO + H_2O$$



$$2Au^+ + 2OH^- = Au_2O + H_2O$$

Agenții oxidanți transformă unele elemente în oxizi. Astfel, acidul azotic oxidează sulful la SO_2 și SO_3, germaniul la GeO_2 și staniul la SnO_2.

Prepararea oxizilor stoechiometrici este uneori dificilă. Astfel FeO este deficitar în fer, iar MnO_2 este deficitar în oxigen.

S t r u c t u r i l e   o x i z i l o r. Există oxizi de tip ionic, covalent cu structuri în lanțuri, oxizi complecși și oxizi care conțin molecule individuale în rețeaua solidă (tabelul 17.4).

Oxizii de tip MO conțin ioni O^{2-} și M^{2+} cu coordinație 4 : 4 sau 6 : 6, conform raportului razelor. Ionii cu volum mic (ex. Be^{2+}, 31 pm)

Tabelul 17.4

Structura oxizilor

Tip de structură	Număr de coordinație al lui M	Formula	Numele structurii	Exemple
Tridimensională	6 : 2	MO_3	—	ReO_3
	8 : 4	MO_2	Fluorină	ThO_2, CeO_2 etc.
	6 : 3	MO_2	Rutil	TiO_2, GeO_2 etc.
	6 : 4	M_2O_3	Corindon	Al_2O_3, Cr_2O_3 etc.
	6 : 4	M_2O_3	Tip A păm. rare	La_2O_3, Ce_2O_3 etc.
	6 : 4	M_2O_3	Tip B păm. rare	Mn_2O_3, Y_2O_3 etc.
	6 : 6	MO	Clorură de sodiu	MgO; FeO etc.
	4 : 4	MO	Blendă	BeO
	4 : 4	MO	Würtzită	ZnO
	4 : 2	MO_2	Silice	SiO_2, GeO_2
	2 : 4	M_2O	Cuprit	Cu_2O
	4 : 8	M_2O	Antifluorină	Li_2O, Na_2O etc.
	Oxizi complecși			
	B : 6, A : 12	ABO_3	Perowskit	$CaTiO_3$, $SrTiO_3$ etc.
		ABO_3	Ilmenit	$FeTiO_3$, $NiTiO_3$ etc.
		AB_2O_4	Spinel	$FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ etc.
		$B(AB)O_4$	Spinel	$FeMgFeO_4$
Straturi				MoO_3
Lanțuri				Sb_2O_3, SeO_2
Moleculare	Polimeri			Sb_4O_6, As_4O_6
	Monomeri	Toți oxizii moleculari		

au număr de coordinație patru, dar cei cu dimensiuni mai mari (50—100 pm) au număr de coordinație șase de tip NaCl (Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, V, Mn). Oxizii din grupa I A de tip M_2O au structura antifluorinei cu număr de coordinație 4 : 8.

Pentru oxizii care cristalizează în rețeaua NaCl cationii ocupă goluri octaedrice (centrele cubului și mijlocul tuturor laturilor) într-un ansamblu cubic cu fețe centrate formate de ionii de oxigen. Cristalizează în acest tip de rețea oxizii MO (M=Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Co, Cd, U, Pu, Np, Am).

Deși, în general, oxizii de tip M_2O cristalizează în rețeaua antifluorinei, oxizii Cu_2O, Ag_2O și Pb_2O au structuri cu totul diferite. Cupritul (Cu_2O) constă dintr-un schelet de atomi de oxigen cubic, cu fețe centrate, iar în interiorul acestuia, în centrul a patru cuburi mici din cele opt în care se împarte cubul mare, se găsesc în mod alternativ patru atomi de oxigen. Toți atomii de oxigen sînt legați între ei printr-un atom de cupru (fig. 17.6). Rețeaua reală constă din două astfel de unități întrepătrunse astfel încît între ele nu există legături directe. Distanța Cu—O=184 pm este mai scurtă decît suma razelor ionice (231 pm) și comparabilă cu suma razelor atomice (193 pm). Culoarea roșie și strălucirea metalică indică un caracter covalent. Prezintă conductibilitate electrică. Are duritate mică (3,5—4 unități *Mohs*) și punct de topire mare (1 235°C).

Oxizii de tip MO_2 cristalizează în două tipuri. Cei cu volum mare (Th^{4+}, 95 pm; Ce^{4+}, 101 pm; U^{4+}, 89 pm) cristalizează în rețeaua fluorinei cu coordinația 4 : 8, cei cu volum mic (Sn^{4+}, 71 pm; Ti^{4+}, 68 pm) cu structura rutilului cu coordinația 6 : 3.

Oxizii de tip MO_3 au structuri neuzuale. Cea mai simplă este structura ReO_3 (fig. 17.7). Nici un trioxid al metalelor din grupa VI B nu are

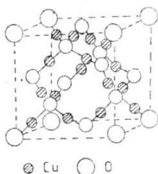


Fig. 17.6. Rețeaua cristalină a Cu_2O.

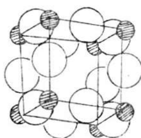


Fig. 17.7. Rețeaua cristalină a ReO_3.

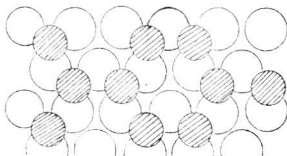


Fig. 17.8. Rețeaua cristalină a α-Al_2O_3.

această structură deoarece cationii M^{6+} sînt prea mici pentru a accepta coordinația a șase ioni de oxid O^{2-}.

Oxizii de tip M_2O_3 cristalizează în rețeaua corindonului (α-Al_2O_3) și în structurile *A* și *C* ale sesquioxizilor lantanidelor. Poziția ionilor Al^{3+} în α-Al_2O_3 într-o rețea hexagonal compactă de ioni de oxigen se observă în figura 17.8.

Rețeaua *A* a sesquioxizilor lantanidelor este hexagonală cu coordinație neobișnuită. Fiecare ion La^{3+} are patru O^{2-} la 202 pm și trei O^{2-} la 269 pm.

Oxizii de tip *C* ai lantanidelor, de exemplu Sc_2O_3, au o simetrie cubică mai simplă cu coordinație 6 : 4 (fig. 17.9).

Oxizii de tip M_3O_4 conțin metal în două trepte de oxidare și au structuri asemănătoare oxizilor micști. O structură complicată are Pb_3O_4 cu octaedri $Pb^{IV}O_6$ care se leagă prin laturi opuse formînd lanțuri legate de ioni Pb^{II} care formează fiecare trei legături piramidale cu cei trei oxigeni mai apropiați.

În oxizii metalici cu caracter covalent numărul de legături în jurul metalului este mai mic decît sugerează considerațiile volumetrice. Ei se aseamănă cu complecșii metalelor.

Oxizii Cu(I) și Ag(I) analogi au coordinația 2 : 4. În PdO și PtO atomii metalici au patru legături coplanare și fiecare oxigen patru atomi metalici tetraedrici într-o rețea tetragonală.

Existența unor rețele stratificate în oxizi indică un caracter covalent mai pronunțat. Oxizii SnO și PbO formează rețele stratificate (fig. 17.10). MoO_3 are o rețea în straturi. Octaedrii MoO_6 își împerechează două laturi și două vîrfuri.

Oxizii micști conțin ioni complecși (ex. CO_3^{2-} NO_3^-(sau se formează fără ioni complecși. Ultimii sînt de două tipuri. Primul tip poate fi corelat cu structuri simple dar cu înlocuire statistică a ionilor metalici. Astfel Li_2TiO_3 are structura NaCl cu 2/3 din pozițiile metalului ocupate cu litiu și 1/3 cu titan.

Al doilea tip, mai important, se referă la oxizi de tip perowskit ($CaTiO_3$), ilmenit ($FeTiO_3$) și spinel ($FeAl_2O_4$). În perowskit ionii Ca^{2+} ocupă vîrfurile unui cub, ionii O^{2-} centrul tuturor fețelor și ionii Ti^{4+} centrul cubului. Adoptă structura perowskitului: $SrTiO_3$, $CaZrO_3$ și

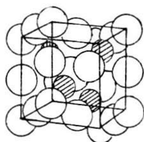


Fig. 17.9. Rețeaua cristalină a Sc_2O_3.

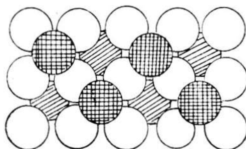


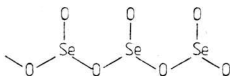
Fig. 17.10. Rețeaua cristalină a PbO.

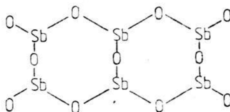
$LaAlO_3$. În ilmenit ionii de oxigen formează o rețea hexagonal compactă cu ionii Fe^{2+} și Ti^{4+} ocupînd o treime din golurile octaedrice. Compușii $MnTiO_3$, $CoTiO_3$ și $NiTiO_3$ care au structura ilmenitului nu sînt titanați ci oxizi micști: $MnO \cdot TiO_2$, $CoO \cdot TiO_2$ și $NiO \cdot TiO_2$.

În spineli, ionii O^{2-} au un aranjament cubic-compact, ionii M^{2+} ocupă unele goluri tetraedrice și ionii M^{3+} unele goluri octaedrice. Oxizii $CoAl_2O_4$ și $MnAl_2O_4$ au structură spinelică.

Oxizii $Fe(MgFe)O_4$ și $Fe(TiFe)O_4$ conțin jumătate din atomii de fer în goluri octaedrice și restul cu celălalt metal aranjați statistic în goluri tetraedrice.

Se cunosc oxizi cu structuri în lanțuri. Dintre aceștia cităm SeO_2 și Sb_2O_3:





Oxizii nemetalelor în stare solidă conțin molecule individuale. Unii dintre aceștia conțin molecule monomere (CO_2, SO_2) alții dimere (P_4O_6, As_4O_6) și alții trimere $(SO_3)_3$.

Formarea oxizilor depinde puternic de energiile de ionizare ale elementelor care se combină cu oxigenul și de energiile de rețea ale oxizilor formați. Ținînd seama că transformarea moleculei de oxigen în ionul O^{2-} este un proces endoterm (ΔH_f^0 $O^{2-}_{(g)}$=924 kJ·mol^{-1}) ca și procesul de oxidare a elementului (ex. $\Delta H_f^0 Fe^{2+}_{f(g)}$=5 733 kJ·mol^{-1}) înseamnă că forța motoare a procesului este marea energie de rețea a oxidului (ex. pt. Fe_2O_3=15 062 kJ·mol^{-1}).

Cînd se schimbă un ion pozitiv cu structură de gaz inert cu altul cu sarcină mai mare și aceeași structură, entalpia de formare este mai puțin negativă și deci stabilitatea descrește. Entalpiile de formare a oxizilor devin mai negative într-o grupă a sistemului (CO_2, —98,5; SiO_2, —208; TiO_2, —227; ZrO_2, —269; HfO_2, —349 kJ·mol^{-1}).

Energia de ionizare descrește cu creșterea dimensiunilor ionului M^{4+}. Energiile de rețea descresc pe măsură ce suma razelor r_+ și r_- crește, dar efectul este eclipsat de sarcină în energia de ionizare, mai ales cînd raza ionului pozitiv este mică în raport cu a anionului.

Oxizii nestoechiometrici pot avea impurități semiconductoare cu nivele discrete de energie între banda complet ocupată cu electroni și banda de conducție. În oxizii semiconductori prin exces sau de tip *n* ca de exemplu $Zn_{1+x}O$ atomii metalici interstițiali acționează ca surse de electroni ale căror nivele de energie se găsesc numai puțin mai jos decît banda de conducție. Nivelele sînt discrete, nu formează benzi, căci atomii sînt depărtați. Cu cît ΔE_n este mai mică, electronii pot fi promovați în banda de conducție mai ușor, fie termic, fie prin iradiere cu lumină (fig. 17.11). Pentru ZnO nestoechiometric ΔE_n este numai de circa 5 kJ·mol^{-1}, pe cînd ΔE_0 este 310 kJ·mol^{-1}. În oxizii semiconductori prin deficit sau de tip *p*, ca $Cu_{2-x}O$, ionii metalici de sarcină mai mare acționează ca acceptori de electroni, sînt promovați din cea mai înaltă bandă de valență (fig. 17.12). Cînd temperatura crește, electronii sînt promovați într-un loc vacant cu o energie mică ΔE_p și prinși în capcană. În cazul

$Cu_{2-x}O$ ionii Cu^{2+} sînt transformați în Cu^{+}. Ca o consecință un gol pozitiv de conducție devine posibil în banda de valență.

Conductivitatea ambilor tipuri de semiconductori este puternic influențată de presiunea oxigenului. O creștere a presiunii oxigenului descrește numărul de centre de impuritate într-un oxid de tip *n* (ex. atomii de Zn în $Zn_{1+x}O$) și deci reduce conductivitatea sa. La semiconductorii cu

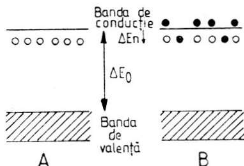


Fig. 17.11. Benzi de energie în oxizi semiconductori de tip *n*.

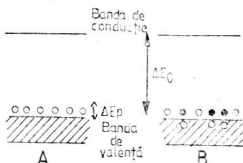
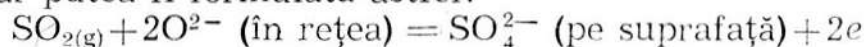
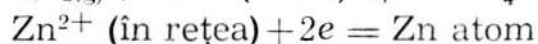


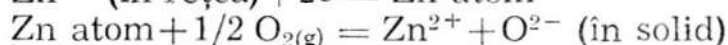
Fig. 17.12. Benzi de energie în oxizi semiconductori de tip *p*.

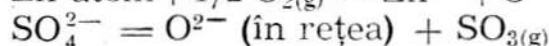
deficit de metal o creștere a presiunii oxigenului creează mai multe defecte (ex. ionii Cu^{2+} în $Cu_{2-x}O$) și crește conductivitatea.

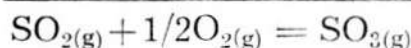
Oxizii semiconductori de tip *n* ca ZnO, CdO, Fe_2O_3 și V_2O_5 sînt adesea folosiți în cataliza heterogenă pentru reacțiile de oxidare. Oxidarea SO_2 ar putea fi formulată astfel:


$SO_{2(g)}+2O^{2-}$ (în rețea) $= SO_4^{2-}$ (pe suprafață) $+2e$

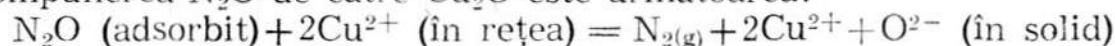

Zn^{2+} (în rețea) $+2e = Zn$ atom

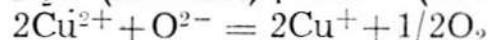

Zn atom $+1/2\ O_{2(g)} = Zn^{2+}+O^{2-}$ (în solid)


$SO_4^{2-} = O^{2-}$ (în rețea) $+\ SO_{3(g)}$


$$SO_{2(g)}+1/2O_{2(g)} = SO_{3(g)}\ .$$

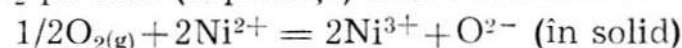
Oxizii semiconductori de tip *p* ca Cu_2O și NiO catalizează descompunerea oxizilor gazoși ca N_2O. O posibilă succesiune de reacții pentru descompunerea N_2O de către Cu_2O este următoarea:

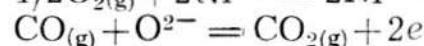

N_2O (adsorbit) $+2Cu^{2+}$ (în rețea) $= N_{2(g)}+2Cu^{2+}+O^{2-}$ (în solid)

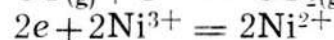

$2Cu^{2+}+O^{2-} = 2Cu^{+}+1/2O_2$


$$N_2O = N_2+1/2O_2$$

Oxizii de tip *p* totuși se pot comporta și ei drept catalizatori de oxidare, de obicei mai selectivi. O succesiune de reacții pentru oxidarea CO la CO_2 pe NiO (suprafață) este următoarea:


$1/2O_{2(g)}+2Ni^{2+} = 2Ni^{3+}+O^{2-}$ (în solid)

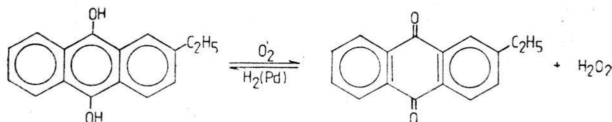

$CO_{(g)}+O^{2-} = CO_{2(g)}+2e$


$2e+2Ni^{3+} = 2Ni^{2+}$


$$CO_{(g)}+1/2O_{2(g)} = CO_{2(g)}$$

Peroxidul de hidrogen (apa oxigenată). Se obține printr-un procedeu electrolitic din acid sulfuric sau sulfat de amoniu—acid sulfuric. Se for-

mează ionul peroxodisulfat care hidrolizează cu formarea peroxidului de hidrogen. Pe scară industrială se obține prin autooxidarea 2-etil-antrachinolului într-un proces ciclic continuu:



În stare pură este un lichid siropos albastru care fierbe la 152,1°C și îngheață la —89°C. Posedă o constantă dielectrică mare (93 la 25°C) deci este un solvent puternic ionizant.

Structura moleculei constă dintr-un lanț oblic (fig. 17.13). În stare lichidă apa oxigenată este mai asociată prin legături de hidrogen decît apa. Potențialele de oxido-reducere arată caracterul ei oxidoreducător:

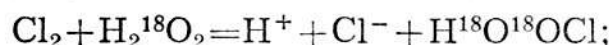


$$H_2O_2+2H^++2e = 2H_2O \qquad E^\circ=1,71\ V$$

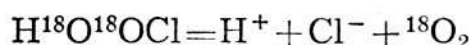


$$O_2+2H^++2e = H_2O_2 \qquad E^\circ=0,68\ V$$

Față de agenții puternic oxidanți se comportă ca reducător. Unele procese de oxidare ale apei oxigenate marcate arată că legătura O—O nu se rupe ci agenții oxidanți extrag electronii:



$$Cl_2+H_2{}^{18}O_2=H^++Cl^-+H^{18}O^{18}OCl;$$



$$H^{18}O^{18}OCl=H^++Cl^-+{}^{18}O_2$$

Aceste reacții dovedesc lipsa schimbului între H_2O_2 și H_2O. Trebuie remarcat că multe reacții care implică apa oxigenată au loc prin intermediul radicalilor liberi (OH_2, OH).

Principalele reacții ale apei oxigenate se observă în figura 17.14.

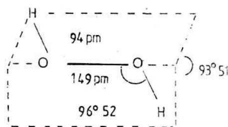


Fig. 17.13. Structura moleculei H_2O_2.

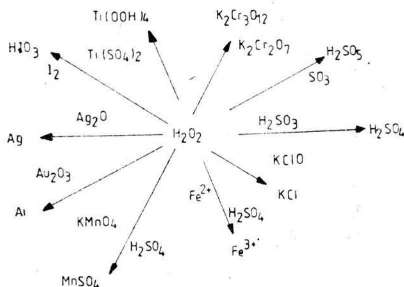
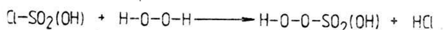
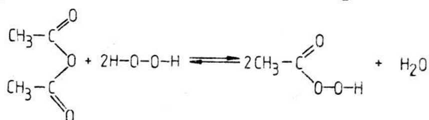
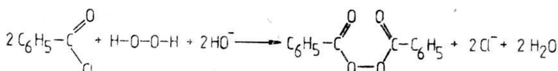


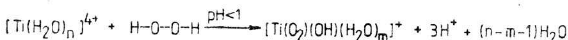
Fig. 17.14. Principalele reacții chimice ale H_2O_2.

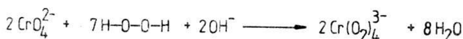
Transformă halogenurile acide sau anhidridele acide în peroxoacizi respectiv diacilperoxoacizi. Reacționează cu unele combinații ale metalelor tranziționale prin substituirea acvo respectiv oxoliganzilor cu peroxogrupe:







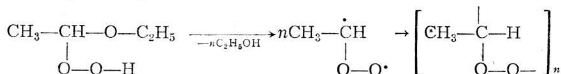




Deși apa oxigenată este de circa 10^6 ori mai slab bazică decît H_2O, s-a putut obține baza conjugată $H_3O_2^+$. Apa oxigenată este utilizată ca agent oxidant, la obținerea peroxizilor și peroxoacizilor, ca decolorant al celulozei, textilelor, părului, drept carburant în rachete și sursă de oxigen în submarine.

Peroxizi. Se cunosc peroxizii metalelor alcaline, de calciu, stronțiu și bariu. Peroxizii conțin ionul O_2^{2-}. Peroxidul de sodiu se obține prin oxidarea sodiului cu O_2. Datele RES arată că acesta conține circa 10% superoxid NaO_2. Peroxizii ionici dau cu apa sau cu acizii diluați apă oxigenată. Ei sînt oxidanți energici mai ales în topitură. Sînt reducători față de oxidanții puternici ca MnO_4^-. Se cunosc peroxizi esențial covalenți MO_2 (M=Zn, Cd, Hg) și peroxizi cu caracter intermediar.

Hidroperoxizii organici R—O—O—H se obțin prin oxidarea directă (autooxidarea) diferitelor hidrocarburi după un mecanism radicalic în lanț. Reacția nu este limitată la hidrocarburi ci poate avea loc și în cazul eterilor. Eterhidroperoxidul format trece printr-un radical intermediar într-un eterperoxid polimerizat:



Polimerul format are o tendință de descompunere explozivă accentuată. Din această cauză este absolut necesară verificarea prezenței lui în ete-

rul etilic înainte de folosire (pentru recunoașterea eterperoxidului se folosește o soluție de sulfat de titanil).

Peroxizii organici sînt utilizați ca oxidanți, surse de radicali liberi, inițiatori de polimerizare.

Superoxizi. Există o legătură între electropozitivitatea metalelor și stabilitatea superoxizilor. Superoxizii de potasiu, rubidiu și cesiu se obțin prin acțiunea O_2 la presiune puțin peste cea atmosferică și metalele respective. Paramagnetismul compușilor corespunde la un electron impar pentru doi atomi de oxigen, confirmînd existența ionului O_2^-. Superoxizii MO_2 (M=K, Rb, Cs) cristalizează în structura CaC_2 care este o structură NaCl distorsată (fig. 17.15). Ionii K^+ ocupă vîrfurile și centrele tuturor fețelor, iar ionii O_2^- ocupă mijlocul tuturor laturilor. Reacția cu dioxidul de carbon permite îndepărtarea oxigenului. De aceea, se utilizează pentru regenerarea oxigenului în sisteme închise ca submarine, săli de spectacol etc.

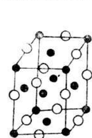
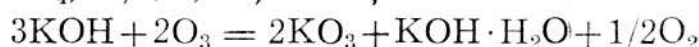

● K^+; ○ O_2^-

Fig. 17.15. Rețeaua cristalină a KO_2.


$$4MO_2+2CO_2 = 2M_2CO_3+3O_2$$

Ozonide. Prin acțiunea ozonului asupra unor hidroxizi MOH ($M=NH_4$, K, Rb, Cs) se obțin *ozonide:*


$$3KOH+2O_3 = 2KO_3+KOH\cdot H_2O+1/2O_2$$

Ionul O^{3-} posedă un electron impar, deci este paramagnetic.

Fluorurile oxigenului. Se cunosc următoarele fluoruri ale oxigenului: OF_2, O_2F_2, O_3F_2 și O_4F_2, precum și o serie de radicali (OF, O_2F). Difluorura de oxigen se obține trecînd fluorul printr-o soluție de NaOH 2%. Este un gaz toxic galben, relativ nereactiv. Hidrolizează cu bazele și cu apa.

Celelalte fluoruri se obțin prin descărcări electrice în anumite condiții de raport al reactanților, voltaj, presiune și temperatură. Difluorura de dioxigen este un solid galben, O_3F_2 un lichid roșu vîscos, iar O_4F_2 este un solid roșu brun la 77°K.

Diflorura de dioxigen este un agent oxidant și fluorurant. Difluorura de trioxigen este paramagnetică. Faptul că legătura O—O din difluorura de dioxigen este mai scurtă decît pentru legătura simplă și legătura O—F mai lungă decît legătura simplă s-a explicat admițînd că orbitalii π^* ai moleculei de oxigen, care conțin electroni neîmperechiați și sînt de forma $p_y^{(1)}—p_y^{(2)}$ și $p_x^{(1)}—p_x^{(2)}$ formează un orbital molecular tricentric cu fluorul care este de antilegătură în raport cu O—O și de legătură în raport cu O—F (fig. 17.16). Deci legăturile O—F sînt puțin mai slabe, făcînd parte dintr-o legătură tricentrică față de cele bielectronice bicentrice.

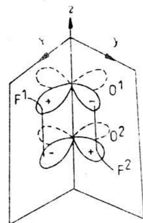


Fig. 17.16. Structura F_2O_2.

Principalii compuși binari ai elementelor din grupa VI A sînt hidrurile, halogenurile, oxizii și sulfurile.

Proprietăţi ale compuşilor H_2X (X = O, S, Se, Te)

Proprietăţi	Oxigen	Sulf	Selen	Telur	Poloniu
Punct de topire, °C	0	—85,49	—65,73	—51	—36
Punct de fierbere, °C	100	—60,33	—41,5	—4	37
Hibridizare	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3	
Unghiul α H_2	104,5°	92,3°	90°	90°	
Constanta pK_a	14,0	7,0	3,8	2,6	
ΔH_f, kJ·mol^{-1}	—286	—20	86	154	
Moment de dipol, D	1,85	1,045	0,715		

Hidruri. Se cunosc hidrurile tuturor elementelor din grupă. Unele proprietăţi ale hidrurilor respective se observă în tabelul 17.5.

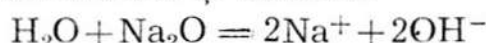
Hidrurile simple sînt toate gaze toxice. Cele de sulf, selen şi telur se obţin uşor prin acţiunea acizilor asupra calcogenurilor. Stabilitatea termică şi tăria legăturii descreşte de la H_2S la H_2Po. Toate se comportă ca acizi *Brönsted* foarte slabi. Reactivitatea generală a acestor hidruri creşte cu creşterea numărului atomic.

Se observă din valorile pK_a că tăria caracterului acid creşte cu creşterea masei atomice în ordinea $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$. Aceasta se explică datorită scăderii energiilor de disociere. Energiile de solvatare şi afinităţile electronice variază invers. O dată cu masa moleculară, scăzînd stabilitatea creşte caracterul reducător al hidrurilor.

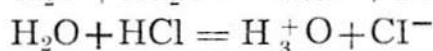
Hidrurile de selen şi telur sînt puternic endoterme, probabil datorită marii energii de disociere a moleculei de hidrogen şi electronegativităţii mici a hidrogenului.

Apa. Rolul apei în biochimie şi geochimie este foarte mare. În gheaţă oxigenul este înconjurat tetraedric de patru hidrogeni (fig. 17.17), doi mai apropiaţi (100 pm) şi doi mai îndepărtaţi (176 pm). Este o hibridizare sp^3. Structura sa, asemănătoare würtzitului, explică densitatea mai mică a gheţii decît a apei lichide. Legăturile de hidrogen se rup pe măsură ce creşte temperatura, păstrîndu-se chiar în lichid în proporţie din ce în ce mai mică, pînă chiar şi la punctul de fierbere.

Apa este un solvent remarcabil. Are o mare constantă dielectrică (78 la 25°C), deci este un dizolvant puternic ionizant. Are caracter amfoter acid—bază. Este donor sau acceptor de protoni facilitînd disocierea acizilor şi bazelor:



$$H_2O + Na_2O = 2Na^+ + 2OH^-$$



$$H_2O + HCl = H_3^+O + Cl^-$$

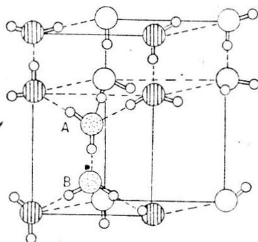
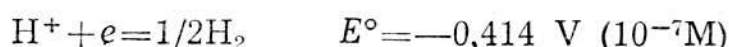


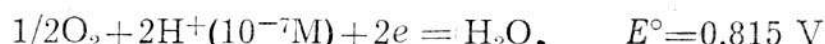
Fig. 17.17. Structura gheţii.

Moleculele de apă fiind dipolare ele solvatează ionii de ambele tipuri. Apa are un caracter oxido-reducător. În apa pură la 25°C avem:



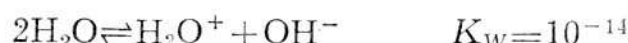
$$H^+ + e = 1/2H_2 \qquad E° = -0,414\ V\ (10^{-7}M)$$

de unde rezultă că apa dezvoltă hidrogen cu agenții reducători cu potențial redox mai negativ decît —0,414 V. Reacțiile sînt lente și sînt împiedicate de supratensiunea hidrogenului. Astfel zincul $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763$ V) este pasiv în apa pură în timp ce în acizi diluați, unde $E^0_{H^+/H_2}$ este aproape zero, se degajă hidrogen. Acțiunea reducătoare a apei este reprezentată de reacția:



$$1/2O_2 + 2H^+(10^{-7}M) + 2e = H_2O. \qquad E° = 0,815\ V$$

În consecință oxigenul este eliberat numai de agenți puternic oxidanți. Potențialul redox scade cu creșterea concentrației OH^-, deci soluțiile alcaline sînt oxidate mai ușor decît apa pură. Importanța autoionizării apei în chimia sistemelor apoase este enormă:



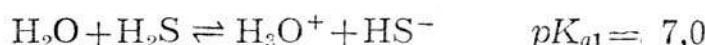
$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_W = 10^{-14}$$

Ionul H_3O^+ este piramidal și mai solvatat în soluții apoase. Apa coordinată se comportă ca un acid, de exemplu sistemul $H_2O \cdot BF_3$ este acid. Avînd dubiete libere la oxigen, apa este o bază.

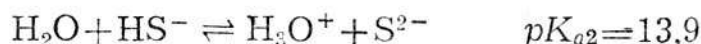
Apa de cristalizare are rol diferit în compușii respectivi. Poate fi de constituție, de coordinație, de anioni, de rețea sau zeolitică. Cîte un exemplu în acest sens avem: $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 5H_2O \sim 2Na(Sb(OH)_6)$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O \sim [Co(OH_2)_6]Cl_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O \sim [Cu(OH_2)_4]SO_4 \cdot H_2O$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3 \cdot 3H_2O$ unde trei molecule de apă ocupă locuri libere în rețea, iar apa zeolitică ocupă locuri întîmplătoare în rețea.

Hidrogenul sulfurat. Singura hidrură din această grupă, care are o importanță generală, cu excepția apei, este hidrogenul sulfurat. Această hidrură nu se leagă prin legături de hidrogen. În hidrogenul sulfurat solid moleculele se împachetează compact, nu sînt legături dirijate ca în apă; densitatea în solid și lichid are o dependență normală de temperatură.

Este un acid dibazic, slab, solubil în apă:

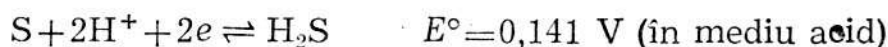


$$H_2O + H_2S \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \qquad pK_{a1} = 7,0$$



$$H_2O + HS^- \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-} \qquad pK_{a2} = 13,9$$

El este un reducător. Oxidanții puternici ca HNO_3 conc. îl pot transforma în SO_2, SO_3 sau derivații acestora.



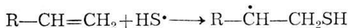
$$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S \qquad E° = 0,141\ V\ \text{(în mediu acid)}$$

La temperaturi mai ridicate este posibilă o scindare homolitică a legăturii S—H (energie de legătură 339 $kJ \cdot mol^{-1}$). În consecință H_2S este

capabil de adiții radicalice (reacția dintre H_2S și olefine, inițiată de peroxizi organici cu formare de mercaptani):



$$H_2S + RO^{\bullet} \longrightarrow ROH + HS^{\bullet}$$

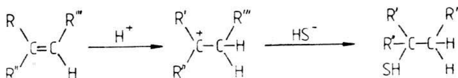


$$R{-}CH{=}CH_2 + HS^{\bullet} \longrightarrow R{-}\dot{C}H{-}CH_2SH$$



$$R{-}\dot{C}H{-}CH_2SH + H_2S \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2SH + HS^{\bullet}$$

În soluție apoasă are loc o scindare heterolitică a legăturii S—H cu obținerea ionilor hidrogenosulfură și sulfură cu o mare putere nucleofilă. Aceasta are o deosebită importanță practică exprimînd adiția H_2S la olefine, conform regulii *Markovnikov*.

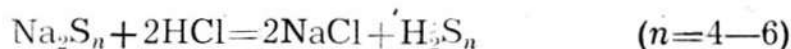


Proprietățile chimice cele mai importante sînt prezentate în figura 17.18.

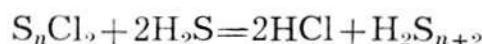
RSH, R_2S
$SO_2(+H_2O)$
S_n^{2-}
O_2
R–X, H_2O
S_8, H_2O, t°
H_2S; HS^-; S^{2-}
150° C
As_2S_3; As_2S_5; Sb_2S_3
AsS_3^{3-}, AsS_4^{3-}, SbS_3^{3-}
100° C
Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}
PbS, CuS; HgS
Mercaptani (produși Markovnikov)
Mercaptani (compuși anti-Markovnikov)

Fig. 17.18. Proprietățile chimice ale H_2S, HS^-, S_x^{-2}.

Se cunosc polisulfuri și acizii corespunzători. Au fost izolați în stare pură compuși de la H_2S_2 la H_2S_6. Aceștia se numesc *sulfani*. Ei pot fi preparați prin:



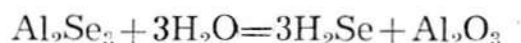
$$Na_2S_n+2HCl=2NaCl+H_2S_n \qquad (n=4-6)$$



$$S_nCl_2+2H_2S=2HCl+H_2S_{n+2}$$

Lichidul uleios rezultat în prima reacție poate fi cracat și distilat fracționat. Sulfanii implică existența unui lanț de atomi de sulf. Clorosulfanii se folosesc ca solvenți pentru sulf în industria cauciucului.

Hidrogenul seleniat se prepară prin reacția:



$$Al_2Se_3+3H_2O=3H_2Se+Al_2O_3$$

El se oxidează ușor la selen și mai ușor se oxidează H_2Te. Ambii sînt agenți reducători puternici. Nu există poliselenuri și politeluruni datorită legăturilor slabe Se—Se, Te—Te și legăturilor între aceste elemente și hidrogen.

Stabilitatea hidrurilor din grupă este scoasă în evidență și de entalpiile de formare (tabelul 17.5).

Hidrurile de selen și telur ca și cele de staniu și antimoniu sînt puternic endoterme. Acest fapt rezultă probabil din energia de disociere mare a moleculei de hidrogen și din electronegativitatea mică a atomului de hidrogen.

Calcogenuri metalice. Multe metale reacționează cu sulful, selenul, telurul și poloniul. Compușii binari rezultați, de o mare varietate și complexitate, depind de raportul reactanților, temperatura de reacție și alte condiții.

Sulfurile sînt, în general, mai covalente decît oxizii. Electronegativitatea oxigenului este 3,50, pe cînd a sulfului numai 2,44. În consecință elemente cu electronegativitate mică formează legături ionice cu oxigenul și nu în mod necesar cu sulful. Sînt ionice numai sulfurile elementelor din grupa I A, II A și ale unor metale de tranziție ca MnS. Existența sulfurilor de tip M_2S_3 este dubioasă deși hidroliza Al_2S_3 sugerează existența ei. Nu se cunoaște nici o sulfură ionică de tip MS_2. Ionul S^{2-} este evident prea ușor polarizabil spre a exista în cîmpul unui cation cu patru sarcini. Dimpotrivă, multe disulfuri au rețele stratificate, covalent-metalice (v. cap. 4) un tip de structură necomun pentru oxizi:



TiO_2	structură	TiS_2	rețea
SnO_2	rutil	SnS_2	stratificată

Ambele forme ale FeS_2 (pirita și marcasita) neionice conțin unități S_2 legate covalent.

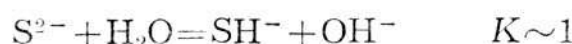
Clasificarea sulfurilor se observă în tabelul 17.6.

Elementele cele mai electropozitive, alcaline și alcalino-teroase formează sulfuri ionice. Ele cristalizează în rețele ionice și se dizolvă în apă. Sulfurile metalelor alcaline adoptă rețeaua antifluorinei și cele al-

Structura cristalină a unor sulfuri

Tip de structură	Nr. de coordinație al lui M și S	Numele structurii	Exemple
Tridimensională	4 : 8	Antifluorină	SM_2 (M = Li, Na, K, Rb)
	6 : 6	NaCl	MS (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, Eu, Pu)
	6 : 6	Arseniură de Ni	MS (M = Fe, Co, Ni, U, Ti, Nb)
	6 : 6	Pirită sau marcasită	MS_2 (M = Fe, Co, Ni, Mn, Os, Ru)
	4 : 4	Blendă	MS (M = Be, Zn, Cd, Hg)
	4 : 4	Würtzit	MS (M = Zn, Cd, Mn)
	4 : 4	Cooperit	PtS
Stratificată	6 : 3	$CdCl_2$	MS_2 (M = Ti, Zr, Sn, Pt, Ta)
	6 : 3	CdI_2	MS_2 (M = Mo, W)
	6 : 3	Sulfură de Mo	MS_2 (M = Mo, W)
Lanțuri			Sb_2S_3, Bi_2S_3
Moleculară			Toate sulfurile cu molecule finite

calino-teroase rețeaua clorurii de sodiu. Ionii sulfură hidrolizează puternic:



$$S^{2-} + H_2O = SH^- + OH^- \qquad K \sim 1$$

Prin fierberea sulfurilor cu sulf se obțin *polisulfuri*. Unele polisulfuri au fost obținute în stare cristalină (Cs_2S_6, BaS_3, BaS_4). Polisulfurile de bariu și de calciu sînt fungicide excelente.

În structurile tridimensionale este vorba de un aranjament compact al atomilor de sulf. Simetria care rezultă poate fi cubică cu fețe centrate sau hexagonal compactă. În acest asamblaj se nasc goluri octaedrice și tetraedrice. Pentru raportul razelor $0{,}414 \leqslant R_{M^{2+}}/R_{S^{2-}} \leqslant 0{,}732$, ionii metalici ocupă golurile octaedrice, iar pentru raportul razelor $R_{M^{2+}}/R_{S^{2-}} \leqslant 0{,}414$ cele tetraedrice. Multe indicii ca: strălucire, culoare, semiconductibilitate, insolubilitate, arată că nu este vorba de un compus ionic pur. Cu cît legătura este mai covalentă cu atît suma razelor tinde către suma razelor atomice. Caracterul covalent se mai poate recunoaște și prin faptul că legăturile sînt dirijate după vîrfurile unui tetraedru sau octaedru.

În rețeaua Li_2S de tip antifluorină atomii de sulf formează un cub mare cu fețe centrate. Atomii metalici ocupă golurile tetraedrice formînd un cub mic în cubul mare (fig. 17.19). Structura blendei (ZnS) cu rețea adamantină constă dintr-o rețea cubică cu fețe centrate (v. cap. 4). În centrul a patru cuburi din cele opt în care se împarte cubul mare, în mod alternativ există atomi de zinc. Succesiunea păturilor este ABCABC.

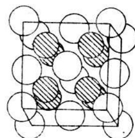


Fig. 17.19. Rețeaua cristalină a Li_2S.

Structura würtzitului (ZnS) constă dintr-o rețea hexagonal compactă pentru atomii de sulf. Atomii metalici ocupă jumătate din golurile octaedrice. Succesiunea straturilor este ABAB. Distanțele interatomice concordă cu suma razelor neutre, ceea ce reflectă un caracter covalent.

Multe sulfuri metalice au stoechiometrie deficitară, sînt faze nestoechiometrice, adesea polimorfe, asemănătoare aliajelor.

Sulfurile sînt mai covalente decît oxizii. Analogia este limitată. Chiar atunci cînd există un oxid și o sulfură cu formulă empirică identică, adesea există deosebire de structură.

Sulfurile MS (M=Fe, Co, Ni) cristalizează în rețeaua NiAs în care fiecare atom de metal este la o distanță de 260—268 pm de alți doi atomi de metal. Caracterul de legătură metal—metal le aseamănă cu aliajele mai mult decît cu un compus ionic. Atomii de sulf sînt aranjați într-o rețea hexagonal compactă. Atomii de metal ocupă goluri octaedrice. Succesiunea straturilor este ABAB (fig. 17.20). Deci atomii de nichel ocupă vîrfurile prismei hexagonale, mijlocul generatoarelor, centrul cubului și centrul bazelor. Ionii metalici ocupă, între cele trei planuri determinate de atomii de sulf, trei fețe în partea de sus a prismei și trei fețe dedesubt, fără a se suprapune. Cristalizează în rețeaua arseniurii de nichel următoarele combinații: NiAs, CoTe, NiTe, CrSb, CoSb, TiS, VS, FeS, CoS, NiS, TiSe, VSe, CrSe, CoSe, NiSe, TiTe, VTe, CrTe, MnTe, CoTe, NiTe (fig. 17.20).

Disulfurile MS_2 (M=Fe, Co etc.) conțin grupe S_2 cu distanța S—S egală cu o legătură simplă. Ele sînt dimorfe. Pirita, o formă a FeS_2, are o structură tip NaCl distorsionată.

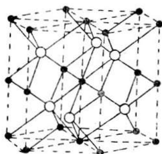


Fig. 17.20. Rețeaua cristalină a NiAs.

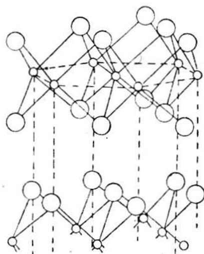


Fig. 17.21. Rețeaua cristalină a MoS_2.

Molibdenitul (MoS_2) prezintă o structură stratificată asemănătoare grafitului (fig. 17.21). Se observă succesiunea păturilor S—Mo—S. Distanța dintre doi atomi de sulf din pătură este 298 pm, iar dintre doi atomi de sulf dintre două pături este 366 pm. Distanța experimentală Mo—S este 235 pm, suma razelor atomice este 250 pm și a celor ionice 241 pm.

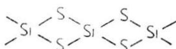
Structura nu este ionică, după cum rezultă din suma razelor și din faptul că legăturile sînt dirijate.

Monosulfura de fier, FeS, este nestoechiometrică. Sistemul Fe—S are structura arsenurii de nichel în domeniul 50—55,5% S. Cînd raportul Fe/S>1 unele din pozițiile ferului în rețea lipsesc în mod statistic. Este vorba de o fază care poate fi perfectă, adică FeS sau deficitară în fer. O specie ca Fe_6S_7 trebuie scrisă ca $Fe_{0,858}S$.

În sistemul Co—Te (și Ni—Te) o fază cu structura NiAs este stabilă pe întreg domeniul de compoziție CoTe la $CoTe_2$. Atomii de cobalt dispar treptat din planuri alternante pînă la compoziția $CoTe_2$.

În sistemul Cr—S apar șase faze distincte între $CrS_{0,95}$—$CrS_{1,5}$.

Nemetalele formează sulfuri cu structuri foarte diferite de cele ale metalelor. Astfel, disulfura de siliciu constă dintr-un lanț infinit de tetraedri SiS_4 împerecheate prin laturi:

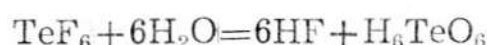


Sulfurile Sb_2S_3 și Bi_2S_3 izomorfe formează benzi infinite legate între ele prin legături slabe.

Halogenuri. Halogenurile elementelor din grupa VI A prezintă o diversitate mare de specii. Oxigenul formează specii a căror analogie nu se găsește la celelalte elemente (tab. 17.7). Punctele de fierbere și de topire cresc în general de la halogenuri inferioare spre cele superioare, de la fluoruri la ioduri și de la sulf la poloniu.

Hexahalogenuri. Se cunosc numai hexahalogenurile sulfului, selenului și telurului. Primele două sînt gaze incolore inerte. Hexafluorurile respective se formează prin acțiunea directă a fluorului asupra elementelor.

Hexafluorura de sulf rezistă atacului cu KOH topit, SeF_6 este redusă de NH_3 peste 450 K, iar TeF_6 tot un gaz incolor, este hidrolizată de apă:



$$TeF_6+6H_2O=6HF+H_6TeO_6$$

Din cauza inerției sale SF_6 se utilizează ca izolant în generatoare de înaltă tensiune. Inerția SF_6 este datorită tăriei legăturii S—F (cu 20 pm mai scurte decît pentru legătura S—F simplă) și faptului că sulful este

Tabelul 17.7

Halogenurile elementelor din grupa VI A

Element	Floruri	Cloruri	Bromuri	Ioduri
S	S_2F_2, SF_4, S_2F_{10}, SF_6	S_2Cl_2, S_xCl_2, SCl_2, SCl_4	S_2Br_2	—
Se	SeF_4, SeF_6	Se_2Cl_2, $SeCl_4$	Se_2Br_2, $SeBr_4$	—
Te	TeF_4, Te_2F_{10}, TeF_6	$TeCl_2$, $TeCl_4$	Te_2Br_2, $TeBr_4$	TeI_4
Po	—	$PoCl_2$, $PoCl_4$	$PoBr_2$, $PoBr_4$	PoI_4

coordinativ saturat și steric împiedicat, a lipsei polarității moleculei. Slaba reactivitate se datorește unor factori cinetici deoarece reacția de hidroliză la HF și SO_3 este posibilă termodinamic ($\Delta F = -110$ kJ·mol^{-1}). Hexafluorura de sulf este atacată de sodiul metalic. Reacțiile sale cu acizii *Lewis* (ex. Al_2Cl_6 la 180—200°C) arată posibilitatea unui atac electrofil la SF_6.

Variația reactivității la hexahalogenuri se explică prin creșterea gradului de covalență de la sulf la telur. Toate hexahalogenurile sînt octaedrice cu hibridizare sp^3d^2. Punctele de fierbere scăzute se datoresc faptului că atomii de fluor nepolarizabili acoperă molecula.

La fluorurarea sulfului se mai obține și S_2F_{10}, un lichid stabil față de alcalii și toxic. Legătura S—S în S_2F_{10} este cu 6% mai lungă decît pentru simpla legătură și distanțele S—F puțin mai scurte. La temperatură ridicată este un agent oxidant și fluorurant, probabil datorită ruperii în radicali:



$$S_2F_{10} \longrightarrow 2SF_5^{\bullet}, \qquad SF_5^{\bullet} \longrightarrow SF_4 + F^{\bullet}$$

Tetrahalogenuri. Se cunosc tetrahalogenurile AF_4 (A=S, Se, Te), ACl_4 (A=S, Se, Te, Po), ABr_4 (A=Se, Te, Po) și AI_4 (A=Te, Po). Se observă că elementele cele mai electronegative preferă elementele cele mai electronegative, pe cînd cele mai electropozitive pe cele mai electropozitive.

Tetrafluorura de sulf se poate obține prin fluorurarea directă sau mai ușor prin acțiunea NaF asupra SCl_2 în acetonitril sau tetrametilensulfură la 350 K, un mediu în care NaF se ionizează:



$$3SCl_2 + 4NaF = SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl$$

Structura tetrafluorurii de sulf a fost dedusă din spectrele IR, *Raman* și rezonanță magnetică nucleară a ^{19}F. Spectrul de rezonanță al fluorului prezintă doi tripleți de rezonanță de intensitate egală (fig. 17.22). Tipurile

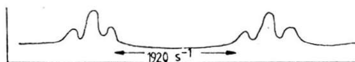


Fig. 17.22. Spectrul de rezonanță al fluorului.

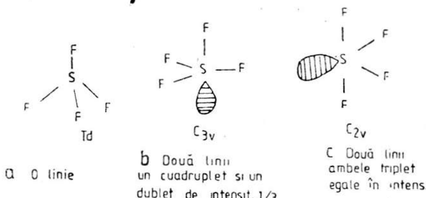
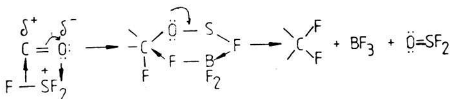


Fig. 17.23. Structuri ipotetice ale SF_4

de spectre de r.m.n. în acord cu trei structuri ipotetice se observă în figura 17.23, de unde rezultă structura SF_4 trigonal bipiramidală cu o poziție ecuatorială ocupată de un dublet neparticipant și cîte două perechi de nuclei de fluor echivalenți, conform regulei lui *Sidgwick-Powell*.

Tetrafluorura de sulf reacționează cu compuși carbonilici după următorul mecanism:

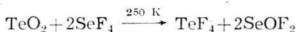


Acizii *Lewis* funcționează în aceste reacții drept catalizatori.

Există o chimie dezvoltată a fluorurilor și fluorurilor substituite ale sulfului care poate fi intuită din figura 17.24. Clorura de pentafluorosulf, un gaz incolor, este un intermediar important cu putere oxidantă remarcabilă față de substanțele organice, datorită distribuției sale de sarcină $F_5S^-—Cl^+$. Hipofluorura de pentafluorosulf este una din cei cîțiva hipofluoriți cunoscuți. Tetrafluorura de sulf este un agent fluorurant. În prezența ei o serie de oxizi (TiO_2, Sb_2O_3, UO_2) sînt transformați de NaF în fluoruri complexe (Na_2MF_6, unde M=Ti, Sb și U).

Tetrafluorura de selen se obține direct din elemente. Formează combinații complexe de tip M^ISeF_5 și $M^I_2SeF_6$ (M=Na, K, Rb, Cs).

Tetrafluorura de telur se obține pe baza reacției:



$$TeO_2 + 2SeF_4 \xrightarrow{250\ K} TeF_4 + 2SeOF_2$$

în stare cristalină.

Tetraclorurile sulfului, selenului și telurului se obțin prin clorurare directă. Prima este un lichid galben care se descompune la —50°C dînd SCl_2 și S_2Cl_2 pe cînd celelalte sînt solide.

Tetraclorura de telur este un conductor electric mai bun decît BF_3, probabil datorită structurii ionice:



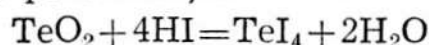
$$2TeCl_4 \rightleftharpoons TeCl_3^+ + TeCl_5^-$$

Formează cu HCl acidul H_2TeCl_6 și săruri ca K_2TeCl_6 izomorfă cu K_2SiF_6 și K_2SnCl_6.

Anionul $TeCl_6^{2-}$ este un octaedru regulat. Este surprinzător acest fapt atît pentru $TeCl_6^{2-}$ cît și pentru $SeCl_6^{2-}$, datorită prezenței potențiale a unei perechi neparticipante. O explicație pentru telur ar fi că acesta se găsește în starea de hibridizare $5p^35d^26s$ cu perechea neparticipantă în orbitalul $5s$.

Poloniul formează $PoCl_4$ de la care se cunosc săruri de tip $M^I_2PoX_6$ ($M=NH_4$, Cs și X=Cl, Br, I) izostructurale între ele și cu analogii telurului. Numai selenul, telurul și poloniul formează tetrabromuri. Numai

telurul și poloniul formează tetraioduri. Tetraiodura de telur este un solid cristalin cenușiu obținut prin reacția:



$$TeO_2+4HI=TeI_4+2H_2O$$

sau direct. Tetraiodura de poloniu este un solid negru.

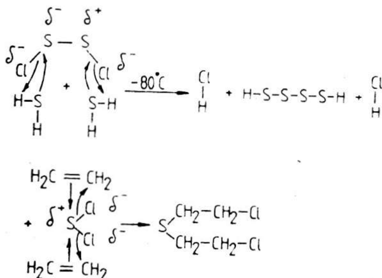
$SF_3^+BF_4^-$
$(CF_3)_2CFSF_2CF(CF_3)_2$
$(CF_3)_2CFSF_3$
$Me_3N^+SF_5^-$
$CF_3CF=CF_2$
Me_4NF
$-20°C$
BF_3
CsF $150°C$
$(SF_5O)_2SF_4$
SF_5NF_2
SF_5OOSF_5
SF_4
N_2F_4 $h\nu$
N_2F_4
$150°C$
$RCF_2N=SF_2$
RCN
$NaOCN$
CsF
$+Cl_2$
H_2 $h\nu$
S_2F_{10}
$CF_3N=SF_2$
SF_5Cl
RCN $h\nu$
$CH_2=CH_2$
$RCCl=NSF_5$
$ClCH=CHSF_5$
O_2 $h\nu$
$RCH=CH_2$
SOF_2 $\xrightarrow[Cs]{F_2}$ SF_5OF $\xrightarrow[SOF_2]{}$ SF_5OOSF_5
$R_2C=CF_2$
SF_5OSF_5
$RCHClCH_2SF_5$
$R_2CClCF_2SF_5$

Fig . 17.24. Proprietăți chimice ale SF_4 și SF_5Cl.

Dihalogenuri. Sînt cunoscute dihalogenurile SCl_2, TeX_2 (X=Cl, Br) și PoX_2 (X=Cl, Br). Diclorura de sulf are structură unghiulară (103°) ca și $TeBr_2$ (98°), ceea ce reflectă un puternic caracter *p* al orbitalilor de legătură ai atomului central.

Halogenuri inferioare se cunosc la sulf și selen. Încălzind sulful cu un amestec de Hg_2F_2 și CaF_2 sau trecînd un amestec de SO_2 și S_2Cl_2 peste KF încălzită se obține S_2F_2. Trecînd clor uscat peste sulf topit se obține S_2Cl_2. Prin difracție de electroni s-a stabilit o structură neplană asemănătoare apei oxigenate.

Datorită faptului că atît în S_2Cl_2 cît și în SCl_2 atomul de sulf poartă sarcini pozitive parțiale, ele sînt substituenți nucleofili și, de asemenea, pot să adiționeze electrofili la olefine:



S_2Cl_2 se utilizează în cantități mari la vulcanizarea cauciucului. Prin reacția cu NH_3 sau NH_4Cl se prepară tetranitrura de tetrasulf, cu importanță teoretică și practică (v. cap. 16):



$$6S_2Cl_2 + 4NH_4Cl \longrightarrow (SN)_4 + S_8 + 16HCl$$

Monofluorura de sulf există ca doi izomeri, cel mai stabil și abundent fiind $F_2S{=}S$ și celălalt F—S—S—F.

Oxizi ai S, Se, Te. Oxizii elementelor din grupe VI A sînt redați în tabelul 17.8. Afinitatea față de oxigen ca și stabilitatea compușilor formați crește de la sulf la telur. Oxizii de tipul EO_2 sînt anhidride ale acizilor H_2EO_3. Oxizii de tipul EO_3 (E=S, Se, Te) sînt anhidride ale acizilor de tipul H_2EO_4 și respectiv H_6TeO_6.

Monoxizii. Monoxidul de disulf (S_2O) se obține prin descărcări electrice asupra unui amestec de S și SO_2, la 420—470 K. Are o structură unghiulară cu unghiul SSO de 118°. Are proprietățile unui radical liber. Soluția alcoolică de KOH îl transformă în sulfură, sulfit și ditionit.

Se cunosc, de asemenea, monoxizii de telur TeO și probabil de poloniu PoO obținuți prin descompunerea termică a sulfiților de telur și poloniu.

Dioxizii. Toate cele patru elemente formează dioxizi. Ei se obțin prin arderea elementelor deși la arderea sulfului se obțin și cantități mici de SO_3.

Dioxidul de sulf este gaz (p.f.= =—10°C), SeO_2 este un solid alb

Tabelul 17.8

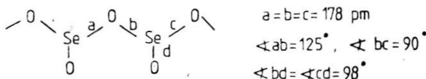
Oixizii elementelor grupei VI A

Sulf	Selen	Telur	Poloniu
S_2O			
S_2O_3		TeO	PoO
SO_2	SeO_2	TeO_2	PoO_2
SO_3	SeO_3	TeO_3	
SO_4			

volatil (subl. 315°C) și TeO_2 un solid alb nevolatil. Molecula SO_2 este unghiulară (119,5°), datorîndu-și forma unor orbitali hibrizi sp^2 în jurul sulfului, unul fiind ocupat cu o pereche de electroni neparticipanți, însă cu o mică contribuție a orbitalilor *d*. Molecula SeO_2 este tot unghiulară. În ambele cazuri distanțele S—O și Se—O sînt mai scurte implicînd un caracter de multiplă legătură. Există probabil legături $p_\pi - p_\pi$, așa cum sugerează structurile în rezonanță:



precum și legături $p_\pi - d_\pi$ datorită suprapunerii orbitalilor dublu ocupați ai oxigenului cu orbitalii d_π vacanți ai sulfului. În stare solidă SO_2 formează rețele moleculare pe cînd SeO_2 formează lanțuri infinite:



Așa cum sugerează unghiurile respective, aceste lanțuri nu sînt plane.

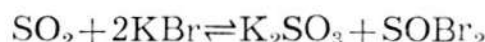
Dioxidul de telur, TeO_2, există în două forme incolore, una avînd structura rutilului și cealaltă a brukitului, ambele indicînd faptul că oxidul are un caracter ionic dominant. Dioxidul de poloniu se pare că există în două forme ionice, una roșie tetragonală și alta galbenă, cubică cu fețe centrate. Ele se descompun la 770 K, în vid, în metal și oxigen.

Dioxidul de sulf este un agent reducător mai ales în soluții bazice în care există ionul sulfit. În stare lichidă este un solvent neapos. Deși nu este un solvent ionizant bun (constanta dielectrică aproximativ 22), el dizolvă multe substanțe organice și anorganice. S-a postulat autoionizarea dioxidului de sulf de către *Jander:*



$$2SO_2 \rightleftharpoons SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

deoarece tratarea halogenurilor cu SO_2 conduce la formarea acestor specii:



$$SO_2 + 2KBr \rightleftharpoons K_2SO_3 + SOBr_2$$

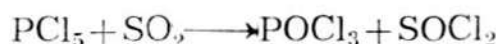
Pînă acum specia SO^{2+} nu a fost pusă în evidență în mod direct în SO_2 lichid, ceea ce nu pledează pentru existența autoionizării.

Utilizarea sa ca solvent este favorizată de punctul de fierbere ridicat și de viscozitatea sa slabă, ceea ce permite îndepărtarea sa ușoară la temperaturi joase, prin distilare.

Poate fi utilizat pentru prepararea unor oxohalogenuri:



$$MoCl_5 + SO_2(l) = MoOCl_3(s) + SOCl_2$$

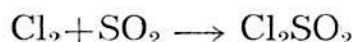


$$PCl_5 + SO_2 \longrightarrow POCl_3 + SOCl_2$$

Formarea oxohalogenurilor se explică prin reacțiile:



$$PCl_5 \rightleftharpoons Cl_2 + PCl_3$$

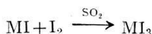


$$Cl_2 + SO_2 \longrightarrow Cl_2SO_2$$

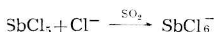


$$PCl_3 + SO_2Cl_2 \longrightarrow POCl_3 + SOCl_2$$

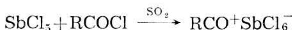
În SO_2 lichid au loc o serie de reacții de complexare, dificile în alți solvenți:



$$MI + I_2 \xrightarrow{SO_2} MI_3$$

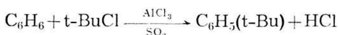


$$SbCl_5 + Cl^- \xrightarrow{SO_2} SbCl_6^-$$

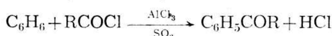


$$SbCl_5 + RCOCl \xrightarrow{SO_2} RCO^+SbCl_6^-$$

Reacția *Friedel-Crafts* este posibilă în SO_2 lichid:

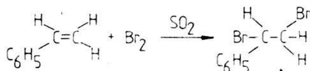


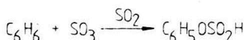
$$C_6H_6 + t\text{-}BuCl \xrightarrow[SO_2]{AlCl_3} C_6H_5(t\text{-}Bu) + HCl$$



$$C_6H_6 + RCOCl \xrightarrow[SO_2]{AlCl_3} C_6H_5COR + HCl$$

Bromurarea compușilor organici substituiți sau sulfonarea compușilor arilici are loc cu ușurință în SO_2 lichid:





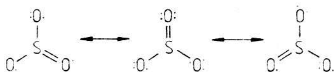
O proprietate importantă a SO_2 este aceea de a dizolva hidrocarburile aromatice și olefinele, spre deosebire de alifatice care sînt insolubile. Pe această proprietate se bazează utilizarea sa ca solvent selectiv în obținerea uleiurilor minerale (procedeul *Lazăr Edeleanu*, primul procedeu industrial de extracție lichid-lichid aplicat în lume).

Prezintă o pereche de electroni neparticipanți și poate reacționa ca bază *Lewis*. Dioxidul de sulf se dizolvă în apă, dar acidul H_2SO_3 nu poate fi izolat. Miscibilitatea SO_2 cu apa este limitată, dar este complet miscibil cu benzenul. Dioxidul de selen formează o soluție apoasă acidă din care poate fi cristalizat H_2SeO_3. Dioxidul de telur este aproape insolubil în apă dar se dizolvă în alcalii, H_2SO_4, HCl și HNO_3. Are caracter amfoter.

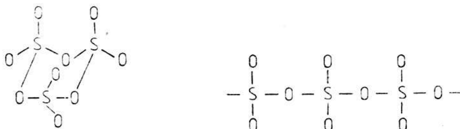
Trioxizii. Dintre trioxizi numai SO_3 prezintă o deosebită importanță. El se obține prin reacția SO_2 cu O_2, reacție foarte favorabilă termodinamic, dar extrem de lentă în absența catalizatorilor. Buretele de platin, V_2O_5 și NO servesc drept catalizatori în anumite condiții. Trioxidul de sulf este absorbit în H_2SO_4 conc. pentru a se forma oleum care este apoi diluat.

Ca atare SO_3 se utilizează la prepararea uleiurilor sulfurate, a detergenților, a coloranților și intermediarilor.

Molecula liberă în fază gazoasă are o structură plană triunghiulară care poate fi considerată a fi un hibrid de rezonanță implicînd legături p_π—p_π și legături π adiționale rezultînd din suprapunerea orbitalilor p_π plini ai oxigenului cu orbitalii d_π liberi ai sulfului, ceea ce ar explica legătura S—O foarte scurtă (143 pm):



Ținînd seama de afinitatea sulfului pentru electroni (trioxidul de sulf poate fi formulat cu sulf deficitar în electroni :Ö—S—Ö: cu :Ö: legat de S), nu este surprinzător că SO_3 funcționează ca un extrem de puternic acid *Lewis*. În acest sens el formează substanțe cristaline cu piridina, trimetilamina și dioxanul care pot fi folosite, asemănător SO_3, ca agenți de sulfurare a compușilor organici. În stare solidă se cunosc cel puțin trei faze ale trioxidului de sulf. Forma γ-SO_3 obținută prin condensarea vaporilor sub 80°C este un solid asemănător gheții (p.t.=16,8°C) care conține trimeri ciclici cu structura:



Atomii de oxigen din ciclu sînt legați de sulf prin legături simple, pe cînd cei exteriori prin legături duble.

Altă fază mai stabilă este β-SO_3, asemănătoare asbestului și constă dintr-un lanț elicoidal infinit format din tetraedri uniți prin două vîrfuri opuse. Forma cea mai stabilă este α-SO_3 formată din lanțuri similare azbestului, legate încrucișat în pături.

Trioxidul de sulf este un agent oxidant puternic. Principalele reacții ale SO_3 se observă în figura 17.25.

Trioxidul de selen se formează alături de SeO_2, prin descărcări electrice în vapori de selen și oxigen, la o presiune de 520 Pa. Este un solid delicvescent incolor. Este anhidrida acidului selenic.

Trioxidul de telur, TeO_3, se obține prin încălzirea acidului ortoteluric, H_6TeO_6, acid foarte puternic, sub forma unui solid oranj.

Trecînd SO_2 uscat și O_2 printr-un ozonizor, se obține un polimer alb cu formulă empirică SO_{3-4} care derivă de la β-SO_3 prin substituție cu

punți peroxo. Aceste materiale sînt puternic oxidante și hidrolizează cu formare de H_2SO_5 și H_2SO_4.

Oxoacizi. Sulful, selenul și telurul formează oxoacizi. Sulful formează cei mai importanți și mai numeroși oxoacizi. Nu se cunoaște nici-un oxoacid al selenului și telurului cu legături Se—Se și Te-Te, analog celor ai sulfului. Unii oxoacizi cum ar fi acizii sulfuros, disulfuros și ditionos

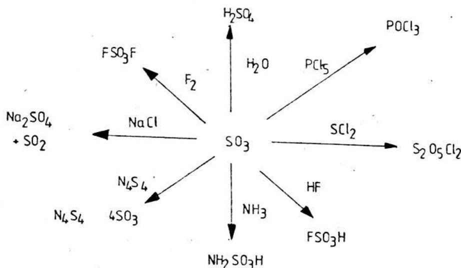
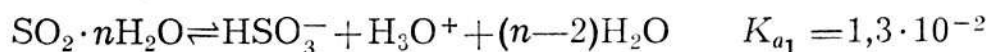


Fig. 17.25. Principalele reacții chimice ale SO_3.

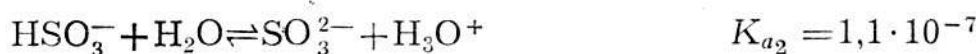
nu se cunosc ca atare ci numai sub formă de săruri. Oxoacizii sulfului sînt trecuți în tabelul 17.9.

Acidul sulfuros. Acest acid nu poate fi izolat din soluții apoase de dioxid de sulf. Hidratul său, $H_2SO_3 \cdot 6H_2O$, echivalent cu $SO_2 \cdot 7H_2O$ este un clatrat de același tip ca și clatrații altor gaze.

Solubilitatea SO_2 în apă este de 68,6 : 1 (în volume). Soluția apoasă are caracter acid datorită unei reacții de forma:



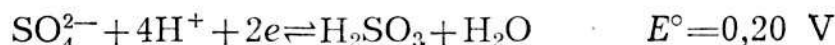
$$SO_2 \cdot nH_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+ + (n-2)H_2O \qquad K_{a_1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$



$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a_2} = 1,1 \cdot 10^{-7}$$

În apă SO_2 este deci dizolvat fizic, în principal, și nu combinat chimic spre a forma H_2SO_3 ipotetic.

Cu toate că acidul nu există, se cunosc două feluri de săruri: sulfiți neutri $M_2^ISO_3$ și sulfiți acizi $M_2^IHSO_3$. Soluția apoasă de SO_2 are proprietăți reducătoare puternice. El este redus la sulf numai de agenții reducători foarte puternici. Potențialele standard redox sînt:



$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O \qquad E^\circ = 0,20 \text{ V}$$



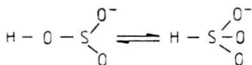
$$SO_2 \cdot H_2O + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S + 3H_2O \qquad E^\circ = 0,45 \text{ V}$$

Oxoacizii sulfului

Număr de oxidare	H_2SO_n $(n=2-5)$		$H_2S_2O_n$ $(n=3-8)$		$H_2S_nO_6$ $(n=3-8)$	
+2	H_2SO_2 Acid sulfoxilic	$S(OH)_2$	$H_2S_2O_3$ Acid tiosulfuric	HO—S(O)(S)—OH	$H_2S_3O_6$ Acid tritionic	HO—S(O)₂—S—S(O)₂—OH (103°)
+3	—		$H_2S_2O_4$ Acid ditionos (hidrosulfuros)	HO—S(O)—S(O)—OH	$H_2S_4O_6$ Acid tetrationic	HO—S(O)₂—S—S—S(O)₂—OH
+4	H_2SO_3 Acid sulfuros	HO—S(O)—OH	$H_2S_2O_5$ Acid pirosulfuros (disulfuros)	HO—S(O)₂—S(O)—OH	$H_2S_5O_6$ Acid pentationic	HO—S(O)₂—S—S—S—S(O)₂—OH
+5	—		$H_2S_2O_6$ Acid ditionic	HO—S(O)₂—S(O)₂—OH		
+6	H_2SO_4 Acid sulfuric	HO—S(O)₂—OH	$H_2S_2O_7$ Acid pirosulfuric (disulfuric)	HO—S(O)₂—O—S(O)₂—OH		
	H_2SO_5 Acid monopersulfuric (acid Caro)	HO—O—S(O)₂—OH	$H_2S_2O_8$ Acid persulfuric (pirodisulfuric)	HO—S(O)₂—O—O—S(O)₂—OH		

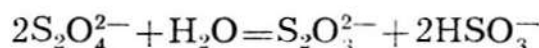
Ionul sulfit din săruri are o structură piramidală cu simetrie C_{3v}. Distanța S—O este mai scurtă decît legăturile S—O în SO_2 sau $SOCl_2$. Principalele reacții ale sulfiților se observă în figura 17.26.

Caracterul reducător al sulfiților se explică pe baza unor specii tautomere care conțin legături S—H.



Există formele tautomere ale acidului sulfuros: dialchilsufiți — $OS(OR_2)$ și esteri aril sulfonici — $RSO_2(OR)$.

Acidul ditionos. Ditioniții se obțin prin reducerea sulfiților în soluție apoasă conținînd SO_2 cu praf de zinc sau prin barbotare de SO_2 uscat în prezența amalgamului de sodiu sau potasiu și absența oxigenului. Soluțiile respective sînt oxidate de aer și se disproporționează:



$$2S_2O_4^{2-} + H_2O = S_2O_3^{2-} + 2HSO_3^-$$

Sărurile de zinc și sodiu sînt agenți puternic reducători în soluție alcalină:

$$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e = 4OH^- + S_2O_4^{2-} \qquad E^\circ = -1,12 \text{ V}$$

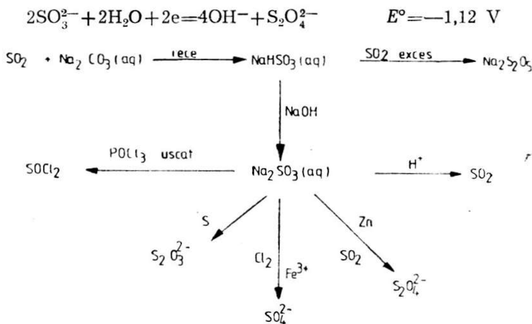
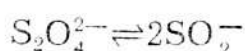


Fig. 17.26. Principalele reacții chimice ale Na_2SO_3.

Ditionitul de sodiu este utilizat pentru a reduce coloranții de cadă, ca de exemplu indigoul. În prezența *p*-antrachinonsulfonatului de sodiu, utilizat drept catalizator, soluția de ditionit îndepărtează oxigenul din gaze.

Structura ionului ditionit constă din două grupe SO_2^- legate printr-o legătură S—S mai lungă (239 pm) decît o astfel de legătură din sulfuri sau polisulfuri (200—215 pm). Legătura slabă între atomii de sulf este în acord cu proprietățile reducătoare puternice și cu schimbul rapid între $S_2O_4^{2-}$

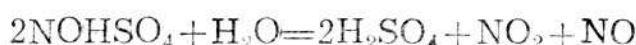
și $^*SO_2$ marcat. Soluțiile de ditionit care nu conțin oxigen prezintă o linie RES foarte puternică, interpretată ca datorită radicalului SO_2^- care s-a găsit în medii acide de soluții formaldehid sulfoxilate, în care s-a admis echilibrul:



$$S_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2SO_2^-$$

Acidul sulfuric. Este cel mai important compus al sulfului. Se obține prin oxidarea SO_2 la SO_3, cu oxizi de azot drept catalizatori, în procedeul camerelor de plumb sau cu V_2O_5 sau un amestec special de oxizi pe o suprafață, în procedeul de contact.

Trioxidul de sulf (SO_3) produs în procedeul de contact se dizolvă în H_2SO_4 conc., care se diluează apoi la concentrația dorită. În procedeul camerelor de plumb se formează probabil acid nitrozil sulfuric, care este hidrolizat de apă:



$$2NOHSO_4 + H_2O = 2H_2SO_4 + NO_2 + NO$$



$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Acidul sulfuric pur este un lichid incolor care îngheață la 10,37°C. În diagrama de faze a sistemului H_2SO_4—H_2O apar eutecticele $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (p.t. 8,5°C) și $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (p.t. —38°C). Acidul sulfuric este un acid dibazic puternic. În soluție apoasă diluată prima disociere este esențial completă, iar a doua constantă de disociere are valoarea 10^{-2}.

Cu ajutorul razelor X s-a demonstrat că ionul SO_4^{2-} are o structură tetraedrică. Distanța S—O sugerează un puternic caracter de dublă legătură.

Formează sulfați acizi M^IHSO_4 și sulfați neutri $M_2^ISO_4$. Sînt cunoscuți sulfații și sulfații acizi ai aproape tuturor elementelor electropozitive. Cei mai mulți sînt solubili în apă, cu excepția sulfaților din grupa Ca-Ra și cîțiva alți cationi divalenți.

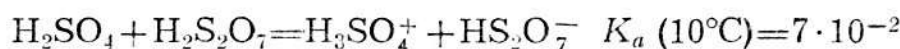
Acidul sulfuric nu este un oxidant decît în formă concentrată. Reacționează violent cu substanțele organice. Este un puternic deshidratant. În acest sens carbonizează pe cei mai mulți carbohidrați. Cînd este diluat, sulfatează substanțele organice. Servește adesea ca mediu de reacție.

Ionul sulfat reține adesea apă în cristale sub formă de „apă de anioni", de exemplu în $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. În anumite combinații complexe, grupa SO_4 este legată covalent de atomul central. Astfel, în $[(NH_3)_5Co(SO_4)]^+$ grupa SO_4 este un ligand monodentat, iar în $[(NH_3)_4Pt(SO_4)]^{2+}$ grupa SO_4 este un ligant bidentat.

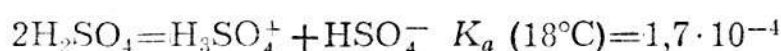
Acidul sulfuric 100% sau monohidrat conține un număr de specii de echilibru:



$$2H_2SO_4 = H_2O + H_2S_2O_7; \quad H_2SO_4 + H_2O = H_3O^+ + HSO_4^- \; K_a\,(10°C) = 3,5 \cdot 10^{-5}$$



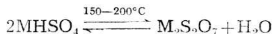
$$H_2SO_4 + H_2S_2O_7 = H_3SO_4^+ + HS_2O_7^- \quad K_a\,(10°C) = 7 \cdot 10^{-2}$$



$$2H_2SO_4 = H_3SO_4^+ + HSO_4^- \quad K_a\,(18°C) = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

Soluțiile de SO_3 în H_2SO_4 se numesc *oleum* sau *acid sulfuric fumans*. Dacă raportul între constituenți este echimolecular, atunci constituentul major este $H_2S_2O_7$. La concentrații mai mari de SO_3, spectrul *Raman* indică speciile $H_2S_3O_{10}$ și $H_2S_4O_{13}$. Se cunosc și unele săruri ale acizilor superiori ca de exemplu $(NO_2^+)_2S_3O_{10}$.

Acidul disulfuric. Se formează la dizolvarea SO_3 în H_2SO_4. Sărurile sale $M^I_2S_2O_7$ se obțin prin încălzirea sulfaților acizi:



$$2MHSO_4 \xrightleftharpoons{150-200°C} M_2S_2O_7 + H_2O$$

Încălzirea în continuare furnizează sulfat neutru și SO_3. Studiul cu raze X al sărurilor acidului disulfuric a arătat că structura sa este $O_3S{-}O{-}SO_3^{2-}$ cu unghiuri de legătură aproximativ tetraedrice în jurul atomului de sulf și un unghi S—O—S de circa 123°.

Ionul disulfuric este hidrolizat de apă, cu o cinetică de ordinul întîi la un *p*H constant și timp de înjumătățire circa 1,7 min. la 25°C:



$$O_3S{-}O{-}SO_3^{2-} + H_2O = 2H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Acidul disulfuric este un excelent agent de sulfonare. Este un acid slab dizolvat în acid sulfuric:

$$K = \frac{(H_3SO_4^+)(HS_2O_7^-)}{(H_2S_2O_7)(H_2SO_4)} = 0{,}0014$$

astfel încît o soluție de 1 M $H_2S_2O_7$ este numai circa 12% ionizată. Principalele specii moleculare în acid disulfuric sînt:

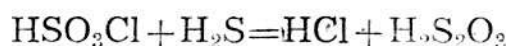


$$2H_2S_2O_7 = H_2S_3O_{10} + H_2SO_4$$



$$H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$$

Acidul tiosulfuric. Deși este foarte instabil, a fost obținut prin reacția dintre H_2S și SO_3 la 195 K, fie direct, fie într-un lichid ca freonul. Se mai poate obține din H_2S și acid clorosulfonic la aceeași temperatură:



$$HSO_3Cl + H_2S = HCl + H_2S_2O_3$$

Tiosulfații se obțin prin fierberea sulfului cu o soluție de sulfiți sau prin descompunerea ditioniților. Se cunosc doar tiosulfați neutri ai multor elemente și radicali. Tiosulfații acizi nu pot fi preparați, deoarece la scăderea *p*H-ului soluției sub 4,5 ioni $HS_2O_3^-$ se descompun repede cu formare de HSO_3^- și sulf. Unii tiosulfați sînt foarte stabili și solubili în apă. Cei ai metalelor grele sînt mai puțin solubili și mai puțin stabili.

Structura ionului $S_2O_3^{2-}$ este analogă cu cea a ionului SO_4^{2-} Distanța S—S este 199 pm și S—O este 148 pm. Aceste distanțe sugerează anumite legături π între S—S și o legătură π considerabilă S—O ca și în SO_4^{2-} în care distanța S—O este 144 pm.

Prin fierberea Na_2SO_3 cu ^{35}S se obține $Na_2S_2O_3$ activ. La acidularea acestuia se obține un precipitat de sulf activ și o soluție de SO_3^{2-} inactivă:

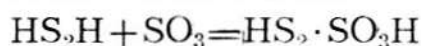


$$^{35}S + {}^{32}SO_3^{2-} \xrightarrow{\text{fierbere}} {}^{35}S^{32}SO_3^{2-} \xrightarrow{\text{acidulare}} {}^{35}S + {}^{32}SO_3^{2-}$$

Deci nu există schimb între cei doi atomi din moleculă și deci aceștia nu sînt echivalenți în molecula de tiosulfat.

Tiosulfații alcalini se folosesc mai ales pentru a dizolva AgBr nereacționată în procesul de impresionare a plăcilor fotografice. Are loc formarea unor combinații complexe solubile cu ionul de argint: $[Ag(S_2O_3)]^-$ și $[Ag(S_2O_3)_3]^-$. Ionul tiosulfat formează combinații complexe și cu alți ioni, fiind un bun ligand.

Reacția dintre SO_3 și H_2S cu formarea acidului tiosulfuric poate fi extinsă spre a se obține acizii sulfan-monosulfonici — HS_xSO_3H:



$$HS_2H + SO_3 = HS_2 \cdot SO_3H$$

Ei sînt stabili numai în soluție eterică la temperaturi joase. Sărurile lor sînt termic nestabile și reacționează cu apa. În această imagine acidul tiosulfuric este acidul monosulfan-monosulfonic.

Acidul ditionic. Ditioniții se obțin prin oxidarea sulfiților sau a soluției de SO_2 cu dioxid de mangan.



$$MnO_2 + 2SO_3^{2-} + 4H^+ = Mn^{2+} + S_2O_6^{2-} + 2H_2O$$

Din această soluție hidroxidul de bariu precipită toți anionii care conțin sulf, cu excepția ditionatului. După precipitarea excesului de bariu cu acid sulfuric se obține o soluție care conține acid ditionic. Deși măsurătorile de conductanță arată că este un acid dibazic, nu se cunosc săruri acide.

Acidul și sărurile sale sînt omologi ai acizilor politionici, deoarece ditionații nu conțin sulf legat numai de alt atom de sulf ca acizii politionici și politionații.

Ionul ditionat are structura $O_3S—SO_3$, cu legături aproximativ tetraedrice în jurul fiecărui atom de sulf. Scurtarea legăturii S—O (142 pm față de 144 pm în SO_4^{2-}) sugerează un caracter de dublă legătură.

Acidul ditionic este un acid puternic și aproximativ stabil. El se descompune încet în soluții concentrate și la încălzire. Ionul este stabil, iar soluțiile sărurilor sale pot fi încălzite fără descompunere. Ditionații sînt solubili în apă și, spre deosebire de politionați, nu sînt descompuși de sulfiți și sulfuri.

Peroxoacizii sulfului. Există acidul peroxomonosulfuric (H_2SO_5) și peroxodisulfuric ($H_2S_2O_8$). Nu se cunosc peroxoacizi ai selenului și telurului.

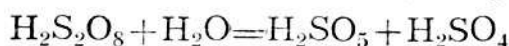
Acidul peroxodisulfuric se poate obține din sărurile sale alcaline sau de amoniu. Peroxodisulfatul de amoniu se obține electrolizînd soluțiile sulfaților cu mare densitate de curent la temperaturi joase. Ionul peroxodisulfat este unul dintre cei mai puternici oxidanți:



$$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-} \qquad E^\circ = +2{,}01\ V$$

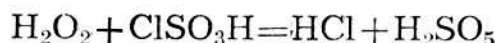
Peroxodisulfații oxidează Mn^{2+} la permanganat și Cr^{3+} la cromat. Procesul de oxidare este lent în absența catalizatorilor. Ionii Ag^+ reprezintă un bun catalizator. Ei se oxidează la Ag^{3+} care oxidează agentul reducător și devin din nou Ag^+.

Studiul cu raze X arată că ionul $S_2O_8^{2-}$ are structura $O_3S—O—O—SO_3$, cu unghiuri aproximativ tetraedrice în jurul atomului de sulf. Acidul peroxomonosulfuric (acidul lui *Caro*) se obține prin hidroliza $H_2S_2O_8$:



$$H_2S_2O_8+H_2O=H_2SO_5+H_2SO_4$$

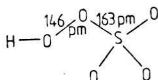
sau prin acțiunea H_2O_2 asupra acidului sulfuric sau monoclorsulfonic:



$$H_2O_2+ClSO_3H=HCl+H_2SO_5$$

Ambii acizi conțin cîte o grupare peroxo —O—O—.

Ionul HSO_5^- existent în acidul liber ca și în sărurile acestuia, cum ar fi $KHSO_5 \cdot H_2O$ (cristale monoclinice, izolate în 1984) cercetate cu raze X, au furnizat aceeași constituție cu atomul de hidrogen localizat la un oxigen peroxidic:



Acizii politionici. Acizii liberi nu sînt stabili, ei se descompun rapid în sulf, dioxid de sulf și uneori în acid sulfuric. Anionii respectivi au formula generală $(O_3SS_nSO_3)^{2-}$. Sînt binecunoscuți politionații cu $n=1—4$. Ei se numesc în acord cu numărul total al atomilor de sulf: $S_3O_6^{2-}$ tritionați, $S_4O_6^{2-}$ tetrationați, $S_5O_6^{2-}$-pentationați și $S_6O_6^{2-}$-hexationați.

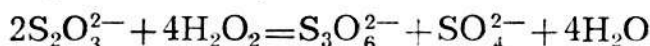
S-a stabilit că atomii de sulf în politionați se leagă în lanț cu o conformație asemănătoare unor segmente ale ciclului S_8. Configurația în jurul atomilor de sulf terminali este aproximativ tetraedrică. Ei pot fi priviți ca acizi sulfandisulfonici.

Tritionatul de potasiu se obține trecînd SO_2 printr-o soluție de $K_2S_2O_3$. După un timp sarea cristalizează, iar în soluție rămîne $K_2S_4O_6$ și $K_2S_5O_6$. Prin acidularea soluției apoase a $K_2S_3O_6$ are loc descompunerea sa:



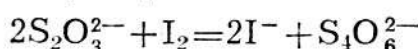
$$H_2S_3O_6=H_2SO_4+SO_2+S$$

Se mai poate obține pe baza reacției:



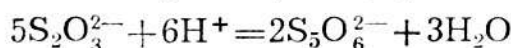
$$2S_2O_3^{2-}+4H_2O_2=S_3O_6^{2-}+SO_4^{2-}+4H_2O$$

Tetrationatul de sodiu se obține prin oxidarea $Na_2S_2O_3$ cu iod:



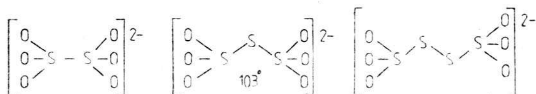
$$2S_2O_3^{2-}+I_2=2I^-+S_4O_6^{2-}$$

Deși s-au putut obține tetrationați solizi, ei sînt instabili termic. Pentationatul de sodiu se obține tratînd o soluție concentrată de $Na_2S_2O_3$ cu acid clorhidric foarte diluat în prezența As_4O_6 la 26 K:

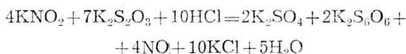


$$5S_2O_3^{2-}+6H^+=2S_5O_6^{2-}+3H_2O$$

Pentationatul se depune din soluție la ședere. Acidul este stabil numai în soluții diluate. Cu ajutorul razelor X s-a arătat că în ditionat există două piramide triunghiulare legate prin cîte un vîrf. În ceilalți politionați sulful se leagă în zig-zag.



Hexationatul de potasiu se obține prin oxidarea tiosulfatului de potasiu cu azotit de potasiu în mediu acid:

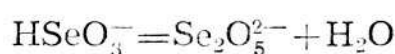


$$4KNO_2+7K_2S_2O_3+10HCl=2K_2SO_4+2K_2S_6O_6+$$
$$+4NO+10KCl+5H_2O$$

Lucrările lui M. S c h m i d t (1957) au adus contribuții importante în domeniul acizilor politionici.

Oxoacizii seleniului. A c i d u l s e l e n i o s. Dioxidul de selen (SeO_2) se dizolvă ușor în apă. La evaporarea acestei soluții se separă H_2SeO_3 sub forma unor prisme hexagonale. Spectrul *Raman* arată că disocierea sa este foarte neînsemnată.

Există seleniți normali și acizi care în soluție sînt puternic ionizați. În soluții concentrate se formează piroseleniți (diseleniți):



$$HSeO_3^- = Se_2O_5^{2-} + H_2O$$

Acidul solid, cu toate că este fluorescent, a putut fi studiat cu raze X și constă din straturi de piramide SeO_3 conectate prin legături de hidrogen (fig. 17.27). Acidul selenos și sărurile sale sînt oxidanți slabi. Oxidează SO_2, HI, H_2S etc.

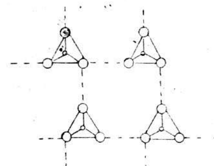
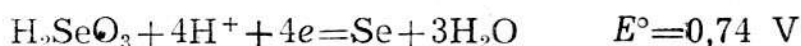


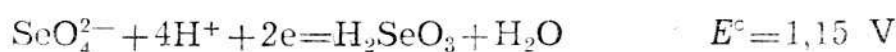
Fig. 17.27. Structura H_2SeO_3



$$H_2SeO_3+4H^++4e=Se+3H_2O \qquad E^\circ=0{,}74 \text{ V}$$

Se cunosc săruri superacide — $KH_3(SeO_3)_2$. Se formează heteropoliacizi cu acizii vanadic, molibdic și uranic.

A c i d u l s e l e n i c. Prin refluxarea acidului selenos cu H_2O_2 30% se obține o soluție de 97,4% acid selenic la concentrare în vid, din care la răcire cristalizează acidul pur. Se poate obține și prin oxidarea puternică a seleniului. Prin topire cu KNO_3 se obțin sărurile sale. Se aseamănă cu acidul sulfuric în privința tăriei, formării hidraților, izomorfismului seleniaților cu al sulfaților prin formarea unui acid nitrozil selenic $(NO)HSeO_4$. Dezvoltă oxigen peste 200°C, fiind un agent oxidant lent dar puternic:



$$SeO_4^{2-}+4H^++2e=H_2SeO_3+H_2O \qquad E^\circ=1{,}15 \text{ V}$$

Piroseleniații există și probabil conțin ionul $(O_3SeOSeO_3)^{2-}$ în cristale și $(SeO_3(OH))^-$ în soluții apoase.

Oxoacizii telurului. Acidul teluros nu există. Dioxidul de telur este practic insolubil în apă. El se dizolvă în baze puternice spre a da soluții de teluriți, biteluriți și diferiți politeluriți care pot fi izolați în stare solidă. Acidul teluric (H_6TeO_6) se poate obține sub formă de cristale incolore dizolvînd telurul în apă regală, adăugînd clorat, evaporînd în vid, precipitînd cu HNO_3 și final recristalizînd produsul din apă. Telurul sau dioxidul de telur se mai poate oxida cu H_2O_2, Na_2O_2, CrO_3 și alți oxidanți.

Acidul teluric este un acid dibazic slab care formează săruri de tip $NaTeO(OH)_5$ și $Na_2TeO_2(OH)_4$. Deși acidul teluric poate fi scris ca $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ totuși în cristal există octaedri ușor distorsionați cu formula $Te(OH)_6$ susținuți și de prepararea unui ester $Te(OM)_6$. Este un acid foarte slab și un oxidant lent ($E°=1,02$ V).

Sărurile telurului și poloniului cu oxoacizii. Numai telurul și poloniul au un caracter metalic suficient spre a forma săruri cu oxoacizii.

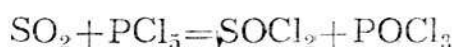
Încălzind TeO_2 cu H_2SO_4 conc. se obține $Te_2O_3SO_4$ sub formă de cristale albe. În cazul poloniului se obține $Po(SO_4)_2$ ca hidrat.

Tetraazotatul de poloniu — $Po(NO_3)_4$, instabil, se obține numai prin descompunerea aductului $Po(NO_3)_4 \cdot N_2O_4$.

Oxohalogenuri. Sulful și seleniul formează oxohalogenuri. Principalele tipuri sînt halogenurile de tionil (OSX_2) sau selenil ($OSeX_2$), halogenuri de sulfuril (O_2SX_2), sau selenil (O_2SeX_2), halogenuri de disulfuril ($O_5S_2X_2$) etc. (tabelul 17.10).

Dihalogenurile de tionil pot fi considerate ca derivînd de la acidul sulfuros, în care grupele OH sînt înlocuite cu halogeni. Aceste oxohalogenuri sînt combinații nepolare gazoase sau lichide. Punctele de fierbere și de topire cresc cu masa moleculară. Toate oxohalogenurile hidrolizează cu apa. Se cunosc oxohalogenuri mixte ca SO_2FCl, SO_2FBr sau de alte tipuri: SOF_4, SO_3F_2, $FOSF_5$, $F_2O_5S_2$.

Clorura de tionil se obține prin acțiunea SO_2 asupra PCl_5:



$$SO_2+PCl_5=SOCl_2+POCl_3$$

Tabelul 17.10

Proprietăți fizice ale oxohalogenurilor sulfului

Substanță	Stare de agregare	Culoare	Punct de fierbere [°C]	Punct de topire [°C]
SOF_2	gaz	incolor	—43,8	—130
$SOCl_2$	lichid	incolor	75,5	—104,5
$SOBr_2$	lichid	galben	138	—52,0
SOI_2	lichid	violet	—	—
SO_2F_2	gaz	incolor	—51,5	—125
SO_2Cl_2	lichid	incolor	69,2	—54,1
$S_2O_5F_2$	lichid	incolor	51,0	—48,0
$S_2O_5Cl_2$	lichid	incolor	151,0	—37,5

Lichidul incolor se obține prin distilarea fracțională a amestecului. Structura moleculei este piramidală și se datorește folosirii orbitalilor hibrizi sp^3 ai sulfului cu o pereche neparticipantă.

Legăturile S—O din halogenurile de tionil sînt hibrizi de rezonanță ai structurilor:



$$S^+—O^- \longleftrightarrow S=O \longleftrightarrow S^-\equiv O^+$$

Legătura multiplă rezultă din suprapunerea orbitalilor dublu ocupați $p\pi$ ai oxigenului cu cei vacanți $d\pi$ ai sulfului. Distanța de legătură este 145 pm în raport cu legătura simplă S—O de 17 pm. Ordinul de legătură crește în ordinea $OSBr_2 < OSCl_2 < OSF_2$, halogenul cel mai electronegativ cauzînd un mare caracter de legătură dativă π de la oxigen la sulf.

Clorura de tionil hidrolizează violent cu apa, ca de altfel toți ceilalți compuși, cu excepția fluorurii de tionil:



$$SOCl_2 + H_2O = SO_2 + 2HCl$$

Atacă metalele formînd cloruri sau oxizi, în funcție de mărimea căldurii de formare:



$$SOCl_2 + 2M = 2MCl + SO; \qquad SOCl_2 + M = MO + SCl_2$$

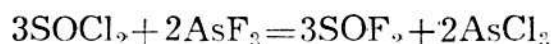
Unii oxizi metalici (Zn, Cd, Hg, Mg, Cu, As, Sb, Bi) sînt transformați în cloruri, alții (Na_2O_2, PbO_2, BaO_2, MnO_2) sînt reduși. Diclorura de tionil este un dizolvant aprotic a cărui disociere se poate scrie:



$$SOCl_2 \rightleftharpoons SOCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons SO^{2+} + 2Cl^-$$

Are o acțiune clorurantă variată în chimia organică. Halogenurile de tionil și selenil pot funcționa ca baze *Lewis* slabe folosind perechea de electroni neparticipanți ai oxigenului și, surprinzător, ca acizi *Lewis* slabi folosind orbitalii *d* vacanți.

Difluorura de tionil se poate obține încălzind în tub închis, la 100°C, trifluorura de arsen cu diclorură de tionil:

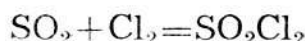


$$3SOCl_2 + 2AsF_3 = 3SOF_2 + 2AsCl_3$$

Se mai prepară din diclorură de tionil cu acid fluorhidric în prezența pentafluorurii de antimoniu, între 30 și 75°C.

Tot din diclorură de tionil cu acid bromhidric se prepară $SOBr_2$.

Diclorura de sulfuril (SO_2Cl_2) se prepară din dioxid de sulf și clor, anhidre, în stare lichidă sau gazoasă, la rece (—10°C) și la întuneric, în prezența cărbunelui activ sau a camforului:



$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

Este un lichid incolor care fumegă la aer. Are structura unui tatraedru deformat. Prin acțiunea fluorului asupra clorurii de sulfuril se obține fluorura de sulfuril, un gaz inert care nu reacționează cu apa, dar este descompusă de alcalii la cald:



$$SO_2F_2 + 4OH^- = SO_4^{2-} + 2F^- + 2H_2O$$

În cazul seleniului se cunosc următoarele oxohalogenuri: $OSeX_2$ (X=F, Cl, Br) și O_2SeX_2 (X=F).

Diclorura de selenil $OSeCl_2$ se obține prin încălzirea SeO_2 și $SeCl_4$ în tub închis. Este convertită în $OSeF_2$ cînd trece peste AgF și în $OSeBr_2$ cînd este distilată din NaBr.

Difluorura de selenoil (O_2SeF_2) se obține prin încălzirea $BaSeO_4$ cu $FSeO_3H$, obținut din HF și SeO_3. Este un gaz ușor hidrolizabil.

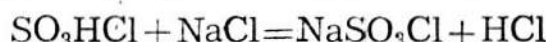
Unele dintre oxohalogenurile sulfului cu o compoziție mai complexă se observă în tabelul 17.11. Diclorura de pirosulfuril se obține prin acțiunea acidului clorosulfonic sau clorului, la 80°C, asupra unui exces de tetraclorură de carbon dizolvat în diclorură de pirosulfuril. Se distilă la 15 mm Hg, prinzîndu-se porțiunea ce trece între 50—60°C, care se tratează cu NaCl pentru a îndepărta $ClSO_3H$ și se rectifică:



$$2SO_3+CCl_4=S_2O_5Cl_2+COCl_2$$



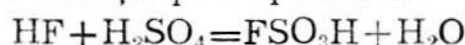
$$2CCl_4+2H_2SO_4=2COCl_2+2HCl+2SO_3HCl$$



$$SO_3HCl+NaCl=NaSO_3Cl+HCl$$

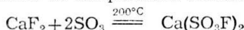
Este un lichid incolor care fumegă la aer. Este un agent clorurant. Transformă seleniul și telurul în tetracloruri. Hidrolizează cu apa.

Acizii halogeno-sulfonici. Se cunosc acizii fluoro- și clorosulfonici. Acidul fluorosulfonic (FSO_3H) se obține prin distilare în urma reacției dintre fluorină și oleum. Reacția principală este:



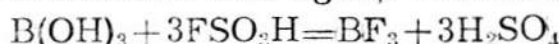
$$HF+H_2SO_4=FSO_3H+H_2O$$

Este un lichid cu aspect uleios. Sărurile sale se prepară prin acțiunea SO_3 asupra fluorurilor metalice la temperatură ridicată, de exemplu:

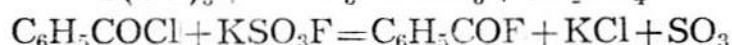


$$CaF_2+2SO_3 \overset{200°C}{=\!=} Ca(SO_3F)_2$$

Sărurile acidului fluorosulfonic sînt agenți fluoruranți blînzi:



$$B(OH)_3+3FSO_3H=BF_3+3H_2SO_4$$



$$C_6H_5COCl+KSO_3F=C_6H_5COF+KCl+SO_3$$

Tabelul 17.11

Oxohalogenuri ale acizilor polisulfurici și peroxohalogenuri

Compus	Structură	Nomenclatură
$S_2O_5F_2$	O O | | F—S—O—S—F | | O O	Difluorura de disulfuril
$S_2O_5Cl_2$	Analog cu $S_2O_5F_2$	Diclorura de disulfuril
$S_3O_8F_2$	O O O / / / F—S—O—S—O—S—F / / / O O O	Difluorura de trisulfuril
$S_3O_8Cl_2$	Probabil analog $S_3O_8F_2$	Diclorura de trisulfuril
$S_2O_6F_2$	$FSO_2—O—O—SO_2F$	Difluorura de peroxodisulfuril

Acidul clorosulfonic ($ClSO_3H$) se prepară industrial prin reacția dintre SO_3 și HCl. Hidrolizează violent cu apa. Nu formează săruri. Este un agent de sulfonare în chimia organică:



$$C_6H_6 + SO_3HCl = C_6H_5SO_3H + HCl$$

Acidul sulfuric, clorosulfonic și diclorura de sulfuril sînt analogi în ceea ce privește coordinația lor tetraedrică.

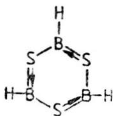
Combinații ciclice ale sulfului. Se cunosc compuși homociclici și heterociclici ai sulfului. Atît S_α cît și S_β sînt constituiți din molecule S_8 ciclice cu distanțele interatomice S—S de 2 037 pm și unghiurile S—S—S de 107,48°. Tratînd o soluție saturată de $Na_2S_2O_3$ cu acid clorhidric și extrăgînd sulful cu toluen se obține sulf ciclic S_6 (S_ε , S_ρ sau sulf romboedric). În acest ciclu neplanar distanța S—S este 200 pm și unghiul S—S—S este 100°. Se apreciază că în fază de vapori există și alte specii ciclice ca S_7, S_5 și S_3.

Dintre combinațiile heterociclice propriu-zise ale sulfului citām *heptasulfimida*. Se obține prin acțiunea amoniacului asupra monoclorurii de sulf în tetraclorură de carbon sau dimetilformamidă. Reacția decurge ca și cînd în soluție ar exista diclorheptasulfan:

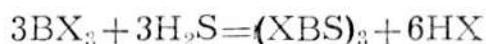


Este o combinație gălbuie, cristalină, insolubilă care constă dintr-un ciclu neplanar. Se cunosc săruri în care un metal substituie hidrogenul.

Mult mai numeroase sînt combinațiile heterociclice alternante ale sulfului. Se cunosc cicluri alternante ale sulfului cu borul, siliciul, fosforul, arsenul, azotul.



Ciclurile alternante ale sulfului cu borul derivă de la borsulfol care nu este cunoscut în stare liberă: Derivații borosulfolului se obțin prin reacția hidrogenului sulfurat cu alchil- sau aril-halogenură de bor sau prin reacții de substituție pe ciclul borosulfolic:



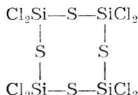
$$3BX_3 + 3H_2S = (XBS)_3 + 6HX$$



$$(BrBS)_3 + BX_3 = (XBS)_3 + BBr_3$$

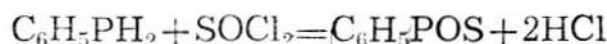
Se cunoaște acidul trimetatioboric $(BS_2H)_3$ și triclor (brom, iod) borsulfolul.

Din reacția tetraclorurii de siliciu cu hidrogenul sulfurat s-a obținut Cl_2SiS care, la 500°C, există ca tetramer:



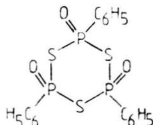
Se cunoaște produsul respectiv cu bromul și $—NH_2$.

Toate sulfurile de fosfor, P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7 și P_4S_{10}, conțin legături P—S care fac parte din molecule ciclice, cu cicluri condensate. Pe baza reacției:



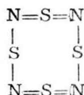
$$C_6H_5PH_2+SOCl_2=C_6H_5POS+2HCl$$

s-a obținut un compus hexaciclic alternant care se poate formula astfel:



Realgarul (As_4S_4) are o structură ciclică asemănătoare N_4S_4, iar trisulfura de diarsen sau mai exact dimerul respectiv As_4S_6 constă dintr-o structură tetraedrică a atomilor de arsen ca și în cazul P_4S_6 legați prin punți de sulf. În consecință, As_4S_6 conține patru cicluri condensate.

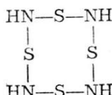
Azotul formează cei mai importanți compuși ciclici cu sulful: Se cunosc următoarele cicluri principale hexa sau octaatomice:





N_4S_4

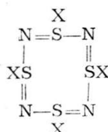
Tetrasulfura de tetraazot





$S_4N_4H_4$

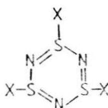
Tetratio-tetraimida

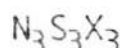




$S_4N_4X_4$

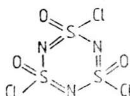
Halogenuri de tetratiazil

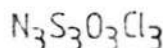




$N_3S_3X_3$

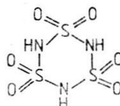
Halogenuri de tritiazil

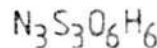




$N_3S_3O_3Cl_3$

Triclorura de trioxotritiazol





$N_3S_3O_6H_6$

Trisulfuril triimida

Tetrasulfura de tetraazot se obține din diclorură de sulf și amoniac:



$$6SCl_2+16NH_3=S_4N_4+12NH_4Cl+2S$$

din sulf și amoniac lichid sub presiune sau din elemente. Pentru structura moleculei de N_4S_4 se pot scrie o serie de structuri mezomere care susțin structura clasică de mai sus. Prin difracție de electroni s-a arătat că structura moleculei constă dintr-un pătrat, în afara planului căruia se găsesc cîte două punți de sulf (fig. 17.28).

Ținînd seama de distanțele S—N=174 pm și S=N=154 pm se apreciază că distanța reală S—N=160 pm indică un caracter de dublă legătură. S-a arătat, de asemenea, cu azot marcat că datorită rezonanței nu există nici o diferență între S^{2+} și S^{4+}.

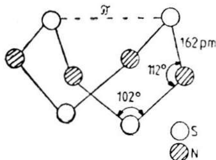
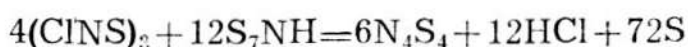


Fig. 17.28. Structura moleculei N_4S_4.

Unele metale reacționează cu N_4S_4 în dizolvanți neapoși, spre a forma compuși de tipul $M(NS)_2$ (M=Pb, Ag, Cu, Tl etc.). Monomerul NS nu este cunoscut dar radicalii SN^- și SN^+ există în săruri și în ioni complecși.

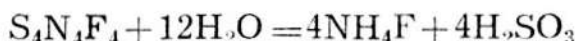
Triclorura de tritiazil $(ClSN)_3$ se obține trecînd clor gazos printr-o suspensie de tetrasulfură de tetraazot într-un dizolvant organic. Determinări de masă moleculară arată că se obține un trimer. Este un compus solid, galben, solubil în tetraclorură de carbon. Reacționează cu heptasulfimida:



$$4(ClNS)_3 + 12S_7NH = 6N_4S_4 + 12HCl + 72S$$

Prin acțiunea difluorurii de argint asupra tetrasulfurii de tetraazot se obține tetrafluorura de tetratiazil. Tratînd o suspensie de N_4S_4 în disulfură de carbon cu clor sau brom se obține tetraclorura sau tetrabromura de tetratiazil.

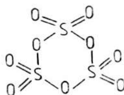
Molecula $\mathbf{N_4S_4F_4}$ trebuie să fie simetrică fiindcă are un moment de dipol nul. Din reacția de hidroliză rezultă că sulful are gradul de oxidare +4:



$$S_4N_4F_4 + 12H_2O = 4NH_4F + 4H_2SO_3$$

Ținînd seama de cele de mai sus, ca și de absența legăturii S—S, rezultă structura dată în schema anterioară.

Forma gheață a trioxidului de sulf este formată din molecule ciclice hexagonale S_3O_9:



Un studiu röntgenografic a arătat că această formă constă dintr-un ciclu neplanar de simetrie C_{2v} în care fiecare atom de sulf se leagă tetraedric de patru atomi de oxigen.

Capitolul 18

GRUPA VII A. HALOGENII: FLUOR, CLOR, BROM, IOD, ASTATIN

18.1. CARACTERISTICI GENERALE

Halogenii constituie cea mai omogenă familie de nemetale. La temperatură obișnuită fluorul este gaz galben palid, clorul gaz galben verzui, bromul este lichid volatil roșu închis-brun, iar iodul este solid negru-cenușiu. Moleculele de halogeni absorb cuante de lumină din domeniul vizibil și de aceea sînt colorate. Cu creșterea numărului de ordine Z, de la fluor la iod maximele de absorbție a luminii se deplasează de la roșu spre violet și din această cauză culoarea moleculelor se închide.

Vaporii lor, la aceeași temperatură, posedă molecule diatomice X_2. Scăderea volatilității se datorește creșterii tăriei forțelor *van der Waals* dintre molecule.

Configurația electronică (tabelul 18.1) arată că fiecărui element îi lipsește un electron *p* față de gazul rar următor. Pentru acest motiv chimia halogenilor este dominată de ușurința cu care atomii respectivi cîștigă un electron spre a se transforma în ioni monovalenți negativi.

Energia de legătură în moleculele diatomice este neașteptat de mică la fluor, 158 $kJ \cdot mol^{-1}$, față de 238 $kJ \cdot mol^{-1}$ la clor și 189 $kJ \cdot mol^{-1}$ la brom. Din acest motiv moleculele de fluor sînt extrem de instabile și deci foarte reactive. Cea mai plauzibilă explicație în acest sens ar fi repulsia dintre electronii periferici de nelegătură datorită distanței mici între nuclee, cauzată de dimensiunile mici ale atomilor.

Afinitatea pentru electroni este maximă la clor și nu la fluor. Cum afinitățile sînt calculate pornindu-se de la moleculele de halogen, explicația valorii mari la clor rezidă tot în energia scăzută de disociere a moleculelor fluorului.

Pe de altă parte fluorul formează legături scurte și puternice cu alți atomi, ceea ce contribuie la exotermicitatea multor reacții ale sale. Fluorul are cea mai mare capacitate de a forma compuși în care starea de oxidare a elementelor să fie maximă. Cîteva exemple sînt: BiF_5, IF_7, PtF_6, AgF_2, $K[Ag^{III}F_4]$, PuF_6, ReF_7 etc.

Potențialul de ionizare (tabelul 18.1) arată valori descrescînde de la fluor la iod (de la 17,34 la 10,50 eV). Potențialul iodului este mai mic ca

Proprietăţi fizice ale halogenilor

Proprietăţi \ Element	Fluor	Clor	Brom	Iod	Astatin
Număr atomic	9	17	35	53	85
Configuraţie electronică	$[He]2s^2 2p^5$	$[Ne]3s^2 3p^5$	$[Ar] 3d^{10}4s^2 4p^5$	$[Kr] 4d^{10}5s^2 5p^5$	$[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^5$
Afinitate electronică, $kJ \cdot mol^{-1}$	332	345,6	324,3	295,4	—
Potenţial de ionizare, eV	17,34	12,95	11,80	10,6	—
Electronegativitate	4,10	2,83	2,74	2,21	—
Rază ionică, pm	133	181	196	220	—
Rază covalentă, pm	64	99	111	128	—
Punct de topire, °C	—223	—100,98	—7,3	114	—
Punct de fierbere, °C	—187	—34,05	58,78	183	—
Potenţial redox, $X_2/2X^-$ [V]	2,85	1,35	1,08	0,53	~0,3
Energie de disociere, $kJ \cdot mol^{-1}$	157,7	238	189,2	148,1	—

al unor metale (al Hg de exemplu), de aceea iodul, ca şi bromul de altfel, poate apare în compuşi sub formă de ioni pozitivi ca de exemplu în INO_3, $BrNO_3$ (în timp ce FNO_3 este covalent) în $[Ipy_2]NO_3$ sau ca ion I^{3+} în IPO_4, $I(CH_3COO)_3$.

Razele ionice (X^-) cresc de la fluor (133 pm) la iod (220 pm). Din cauza dimensiunii mici, ionii de fluorură vor forma legături puternice, deci fluorurile metalice vor fi mai stabile decît celelalte halogenuri metalice. Anionii Cl^-, Br^-, I^- au volume mari, fapt ce conduce la importante consecinţe structurale. La acest fapt se adaugă polarizabilitatea, de peste şase ori mai mare la ionul de iodură comparativ cu cel de fluorură. Rezultatul îl reprezintă abilitatea ionilor halogenură de a funcţiona ca liganzi în combinaţii complexe.

Fluoroanionii respectivi sînt de obicei mai stabili decît ceilalţi complecşi. Fluorul formează combinaţii complexe cu o serie de elemente în stările lor superioare de valenţă şi cu numere de coordinaţie maxime. Astfel există de exemplu: $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[SbF_6]^-$, $[IF_6]^-$ etc. Pentafluorurile de antimoniu, arsen şi fosfor sînt acizi *Lewis*. Ele formează fluoroanioni care stabilizează cationi neuzuali, de exemplu $[AsCl_4]^+[AsF_6]^-$.

Stabilitatea fluorurilor metalelor de tranziţie în stările superioare de oxidare creşte odată cu creşterea numărului atomic.

Potenţialul redox standard are valori foarte mari la fluor (+2,87 V) şi descreşte pînă la iod (+0,54 V). Elementele vor fi deci agenţi oxidanţi puternici (F_2 şi Cl_2), moderat oxidant Br_2 şi slab oxidant I_2. Reamintim

că trecerea moleculelor X_2 în ioni hidratați în soluție apoasă implică trei procese:

1) disocierea moleculei în atomi (energia de disociere, proces endoterm);

2) afinitatea electronică (proces exoterm);

3) hidratarea ionilor halogenură X^- (proces exoterm).

În mod obișnuit predomină primul proces (1) și în consecință fluorul este un oxidant mult mai tare ca ceilalți halogeni. Drept urmare halogenii mai ușori vor scoate din sărurile lor halogenii mai grei astfel:



$$NaCl + F_2 \longrightarrow 2NaF + Cl_2$$



$$NaBr + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl + Br_2$$



$$NaI + Br_2 \longrightarrow 2NaBr + I_2$$

Numărul de oxidare. Fluorul este întotdeauna monovalent negativ. Celelalte elemente pot avea și numere de oxidare pozitive: +1, +3, +5, +7.

Oxoacizii sînt toți agenți oxidanți în raport cu reducerea lor la hidracizi. Energia liberă a stărilor de oxidare relative la elemente este dată în figura 18.1, atît pentru soluții la $pH=0$(○) cît și pentru $pH=14$(●). Se observă că atît în soluții acide cît și în soluții alcaline oxoacizii halogenilor sînt oxidanți. În soluții alcaline capacitatea oxidantă scade.

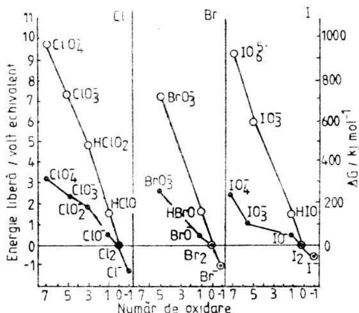


Fig. 18.1. Energia liberă a stărilor de oxidare pentru unii compuși ai halogenilor.

Cu excepția stărilor —1 și +7 celelalte se disproporționează, de aceea Cl_2, Br_2 și mai puțin I_2 reacționează cu aceste soluții. Rezultă instabilitatea stărilor de oxidare +1, +3, +5.

Stereochimia combinațiilor în care halogenii posedă sarcini formal pozitive se observă în tabelul 18.2. Numărul electronilor în jurul atomu-

Tabelul 18.2

Stereochimia unor compuși ai halogenilor

Sarcina atomului central	Perechi de electroni în jurul atomului central	Electroni în legături π	Perechi neparticipante	Hibridizare	Forma moleculei	Grup punctual	Exemple
3	4	1	2	sp^3	formă de V	C_{2v}	ClO_2^-
5		2	1		piramidă trigonală	C_{3v}	ClO_3^-, BrO_3^-
7		3	0		tetraedru	T_d	ClO_4^-, IO_4^-
1	5	0	3	sp^3d	lineară	$D_{\infty h}$	ICl_2^-, I_3^-
3		0	2		formă de T	C_{2v}	ClF_3
5		1	1		tetraedru distorsat	C_{2v}	$IO_2F_2^-$
3	6	0	2	sp^3d^2	patrat	D_{4h}	ICl_4^-
5		0	1		piramidă pătrată	C_{4v}	IF_5
7		1	0		octaedru	O_h	IO_6^{5-}
7	7	0	0	sp^3d^3	bipiramidă pentagonală	D_{5h}	IF_7

lui central poate crește prin formarea unor legături π cu proprii electroni sau prin promovarea electronilor săi în orbitali *d* capabili să formeze legături σ. Participarea orbitalilor *nd* la legături nu este bine precizată. Se poate spune că halogenii sînt sisteme bogate în electroni și deficitare în orbitali potențiali de a forma legături. În acest sens se poate observa o analogie între iod și xenon prin existența perechilor izoelectronice: XeF_6, IF_6^-; XeO_3, IO_3^-; XeO_6^{4-}; IO_6^{5-}.

Rețelele moleculare adoptate de diclor, dibrom, diiod sînt izostructurale, ortorombice. În rețeaua iodului se pot distinge plane bidimensionale în care se găsesc lanțuri în zig-zag de molecule I_2. Distanța între atomii de iod este 271,5 pm, mai mare decît pentru molecula gazoasă (266,6 pm). Lanțurile pot fi descrise de modelul legăturilor cu patru centre și șase electroni (*Hach* și *Rundle* — 1951) sau de modelul benzilor. Acestea explică rezonanța nucleară cuadrupolară, energia de rețea și conductivitatea iodului solid. Creșterea distanței dintre atomii de iod în cristal explică descreșterea volatilității halogenilor solizi cu creșterea numărului atomic, în timp ce punctele de fierbere, entalpiile de topire și de sublimare cresc și are loc scăderea frecvenței de vibrație și a constantelor de forță, cînd se trece de la gaz la solid. Structura în pături a iodului este susținută de anizotropia constantei dielectrice, conductivitatea electrică și susceptibilitatea diamagnetică. Toate moleculele care utilizează patru perechi de electroni în legături sînt tetraedrice, cele care folosesc cinci sînt bipiramide trigonale și cele care folosesc șase sînt octaedri. Direcțiile de legătură sînt determinate de forțele de repulsie între perechile neparticipante și perechile participante la legături.

Combinațiile heptavalente ale iodului sînt mai puțin stabile decît ale halogenului anterior în grupă, ceea ce aseamănă iodul cu bismutul și telurul care îl preced în perioadă. Astfel, în cazul clorului există Cl_2O_7 pe cînd iodul nu formează un astfel de oxid. Periodații sînt mai puțin stabili decît iodații ($E^\circ_{IO_4^-/IO_3^-} = 0{,}72$ V), pe cînd percloratii sînt mai stabili decît clorații, deci agenți oxidanți mai slabi: $E^\circ_{ClO_4^-/ClO_3^-} = 0{,}17$ V.

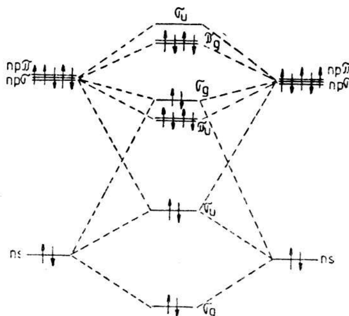


Fig. 18.2. Diagrama nivelelor energetice în teoria orbitalilor moleculari, pentru moleculele diatomice ale halogenilor.

Fluorul are un singur izotop stabil: ^{19}F. Acest nucleu are un spin 1/2 care are un raport giromagnetic foarte apropiat de al protiumului. Deci se pot obține ușor spectre de rezonanță magnetică nucleară pentru ^{19}F. Acestea au fost utilizate pentru studiul structurii și al vitezei unor procese pentru compușii fluorului.

Moleculele halogenilor, toate diatomice, sînt homonucleare, fără polaritate electrică. Teoria orbitalilor moleculari descrie aproximativ legătura chimică din moleculele halogenilor (fig. 18.2) ca fiind determinată de balanța între șase electroni în orbitali de legătură și patru în orbitali de antilegătură. Rezultă ordinul de legătură unu și o stare fundamentală diamagnetică.

Variația culorii elementelor și a compușilor lor covalenți cu creșterea volumului se datorește deplasării progresive a benzilor cu transfer de sarcină spre lungimi de undă mai mari în spectrul de absorbție. Principalele caracteristici care deosebesc fluorul de ceilalți halogeni sînt: volumul atomic mic, potențialul de ionizare și electronegativitatea mare, energia de disociere mică.

Iodul diferă de ceilalți halogeni în sensul că avînd un volum mare poate forma combinații cu numere de coordinare mai mari, este mai ușor

oxidabil, cum arată potențialele standard de oxidare și energia liberă standard de formare a iodurilor, prin stabilitatea mai mare a stării de oxidare pentavalente (ex. IO_3^-, IF_5). Ultima caracteristică se atribuie de obicei inerției electronilor ns^2, care nu participă la oxidare sau la formarea legăturilor covalente.

Iodul se dizolvă în solvenți organici cu o culoare care depinde de natura acestora. În solvenți care conțin oxigen, azot sau sulf, iodul formează soluții brune, în ceilalți se dizolvă cu o culoare violetă. Solvenții donori formează solvați 1 : 1 numiți *compuși cu transfer de sarcină*. Banda cu transfer de sarcină din ultraviolet depinde de potențialul de ionizare al donorului. Sarcina transferată poate proveni de la un sistem π de electroni (ex. benzen) sau de la o pereche neparticipantă (eteri, amine). Cîteva reacții reprezentative ale halogenilor se observă în tabelul 18.3.

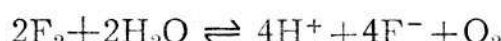
Un halogen cu număr atomic mai mic oxidează ionii altor halogeni cu număr atomic mai mare, cînd ionul este în soluție sau într-o rețea cristalină.

Puterea oxidantă a halogenilor descrește cu numărul atomic. Aceasta se poate observa cel mai bine din reacția cu apa. Astfel, deoarece pentru reacția:



$$4H^+ + O_2 + 4e = 2H_2O \qquad E° = 0,81\ V$$

și deoarece $E°_{F_2/2F^-} = 2,87$ V, potențialul redox pentru reacția:



$$2F_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4F^- + O_2$$

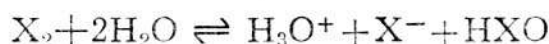
este $E° = 2,06$ V, echivalent cu energia liberă $\Delta G = -798\ kJ \cdot mol^{-1}$. Deci fluorul eliberează oxigenul din apă. Pentru reacția analogă cu iodul $\Delta G = 105\ kJ \cdot mol^{-1}$ și procesul are loc în sens invers.

Tabelul 18.3

Unele reacții generale ale halogenilor

Reactiv	Reacție	Observații
Metale	$2M + nX_2 = 2MX_n$	Cu majoritatea metalelor
Hidrogen	$H_2 + X_2 = 2HX$	Energia liberă descrește $F \gg Cl > Br > I$
Hidruri Si, B, Ge	$SiH_4 + X_2 = SiH_3X + HX$	Substituție ($t°$, cat. etc.)
Elemente din gr. V	$2M + 3X_2 = 2MX_3$ sau (MX_5)	M=P, As, Sb, Bi, X=Cl, Br, I (M)=P; X=Cl, Br; M=Sb; X=Cl
Elemente din gr. VI	$2E + X_2 = E_2X_2$ (EX_2, EX_4)	Halogenii reacționează diferit
Alți halogeni	$X_2 + 3Y_2 = 2XY_3$	Interhalogeni (Y=F, X=Cl, Br, I)
Ioni halogenură	$X_2 + 2Y^- = 2X^- + Y_2$	X=Cl, Y=Br, I, X=Br, Y=I
Apă	$X_2 + H_2O = 2H^+ + 2X^- + 1/2O_2$	
Oxizi	$YX_2 + 2MO_z + 2ZC = 2MX_4 + 2ZCO$	Temperatură ridicată
Carbonili metalici	$Mn_2(CO)_{10} + X_2 = 2Mn(CO)_5X$	X=Cl, Br, I

Pentru brom și iod reacția cu apa, deși posibilă termodinamic, cere o mare energie de activare, motiv pentru care reacția ia alt curs:



$$X_2+2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^- + HXO$$

18.2. STARE NATURALĂ

Fluorul se găsește în natură numai ca fluoruri insolubile: *fluorină* — CaF_2, *criolit* — $Na_3[AlF_6]$ și *fluoroapatit* — $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$. Se recuperează din gazele efluente de la industria aluminiului.

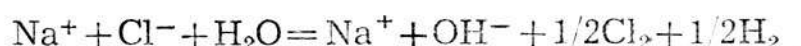
Se cunosc o serie de minerale ale clorului ca: AgBr — *bromargirit*, Ag(Br, Cl) — *embolit*, Hg_2Cl_2 — *calomel*, CuCl — *nantokit*, fără importanță. Sursele principale de clor și brom sînt *clorura de sodiu* (NaCl), *silvina* (KCl), *carnalitul* ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), și *kainitul* ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$). Carnalitul conține brom. Apa mărilor și lacurilor este o sursă importantă pentru clor și brom.

Iodul se găsește ca minerale (lautarit — $Ca(IO_3)_2$) și în salpetru de Chile. Unele plante marine, ca *Laminaria*, concentrează iodul.

18.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

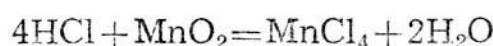
Potențialul standard estimat pentru F^- ($E°=2,85$ V) este o explicație de ce n-a putut fi preparat prin electroliză din soluții apoase așa cum s-a preparat clorul, ($E°=1,36$ V). Acidul fluorhidric anhidru nu este conducător. Prin adaos de KF se obține o soluție conducătoare. Electrolitul KF—2—3 HF se topește la 70—100°C și KF—HF la 250—270°C. Creșterea punctului de topire se blochează prin adaos de acid fluorhidric. Celulele construite din oțel, cupru sau metal *Monel*, care se acoperă cu o pătură protectoare de fluorură, au catod de oțel sau cupru și anod negrafitat.

Clorul se prepară industrial aproape în întregime prin electroliza saramurii cu anod de carbon și catod de mercur:



$$Na^+ + Cl^- + H_2O = Na^+ + OH^- + 1/2Cl_2 + 1/2H_2$$

Se poate obține prin electroliza HCl 22% cald, obținut ca produs secundar în procesele de clorurare. În laborator se obține prin oxidarea Cl^- cu MnO_2:



$$4HCl + MnO_2 = MnCl_4 + 2H_2O$$



$$MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$$

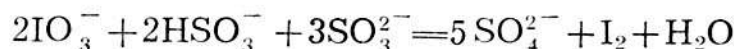
Industrial, bromul se obține din apă sărată sau apă de mare prin clorurare la $pH \sim 3,5$ și îndepărtat cu un curent de aer. În laborator bromurile se pot oxida cu MnO_2. Bromul se poate absorbi în soluție de

Na_2CO_3 spre a da bromură și bromat. La acidulare și distilare bromul se degajă:



$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$$

Iodul se obține în principal din iodații prezenți în azotații din Chile. Soluția de iodat îmbogățită este tratată cu sulfit acid de sodiu:



$$2IO_3^- + 2HSO_3^- + 3SO_3^{2-} = 5SO_4^{2-} + I_2 + H_2O$$

Astatinul — 211 se obține prin bombardarea ^{209}Bi cu particule α și distilare în vid la 327—627°C.

18.4. UTILIZĂRI

Fluorul se utilizează la separarea izotopului ^{235}U de ^{238}U (99,28%) prin difuziunea gazoasă a UF_6, la producerea uraniului metalic din UF_4, la sinteza freonilor, a teflonului.

Clorul se folosește la sterilizarea apei, la clorurarea substanțelor organice. În chimia anorganică servește la prepararea unor soluții decolorante, la sinteza unor cloruri, la prepararea bromului.

Bromul lichid se utilizează în sinteza organică. Sub forma unor compuși organici servește la stingerea incendiilor, ca gaze lacrimogene, ca adaos în benzină.

Iodul se utilizează în chimia analitică și în chimia organică preparativă. Tinctura de iod se folosește în medicină ca dezinfectant.

18.5. COMBINAȚIILE HALOGENILOR

Halogenii formează hidruri, halogenuri, oxizi, oxocompuși, interhalogenuri, polihalogenuri și combinații complexe, de o extraordinară varietate.

Hidruri. Se cunosc toate hidrurile grupei VII A. Cu excepția HF, p.f.=19,51°C, restul hidrurilor sînt gaze la temperatura obișnuită, ușor solubile în apă în care ionizează complet în ioni H^+ și X^-. Tăria acizilor crește în ordinea $HCl < HBr < HI$. Acidul fluorhidric are o energie liberă de disociere mare și o energie de hidratare mare. Prima împiedică disocierea, a doua o favorizează. Totuși predomină primul factor, ceea ce determină o ionizare în soluție mai slabă decît a celorlalți acizi de aceea HF diluat este un acid slab. Energiile de legătură și stabilitățile termice variază în ordinea $HF > HCl > HBr > HI$, adică descresc cu creșterea numărului atomic, regulă valabilă pentru alte succesiuni de halogenuri covalente.

Diagrama nivelelor energetice în teoria orbitalilor moleculari este prezentată în figura 18.3. Se observă că formarea legăturii este datorată în principal electronilor $(np\sigma)^2$.

Principalele proprietăţi fizice ale acestor hidruri sînt prezentate în tabelul 18.4. Comportarea anormală a HF este evidenţiată de proprietăţile sale fizice şi se datorește asocierii prin legături de hidrogen. Caracterul ionic calculat din distanţele interatomice ale moleculelor în stare gazoasă şi momentul de dipol experimental este de 45% pentru HF, 17% pentru HCl, 12% pentru HBr şi 5% pentru HI. Acidul fluorhidric solid

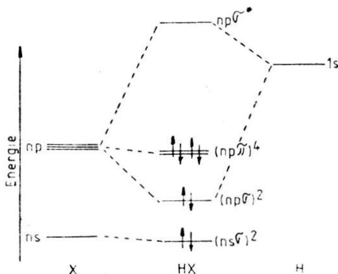
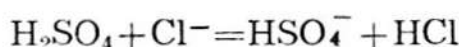


Fig. 18.3. Diagrama nivelelor energetice în teoria orbitalilor moleculari pentru hidracizi.

conţine lanţuri. Faptul că HF este un acid slab în soluţie apoasă se datorează tăriei legăturii H—F. Acidul fluorhidric se obţine din CaF_2 şi H_2SO_4 deoarece reacţia dintre elemente este prea violentă. Acidul clorhidric se poate obţine din elemente în prezenţa luminii. Este o reacţie fotochimică înlănţuită. Se mai poate obţine uşor prin acţiunea H_2SO_4 asupra unei cloruri:



$$H_2SO_4 + Cl^- = HSO_4^- + HCl$$

Acizii bromhidric şi iodhidric se pot obţine din elemente pe un catalizator de platină. Cîteva proprietăţi ale hidracizilor halogenilor se observă în figura 18.4.

Tabelul 18.4

Proprietăţi fizice ale hidrurilor grupei VII A

Proprietăţi	HF	HCl	HBr	HI
Puncte de fierbere, °C	19,51	—83,7	—66,7	—35,38
Puncte de topire, °C	—83	—112	—88,5	—49,4
Energie de disociere în apă, $\Delta G°$ [kcal/mol]	4,85	— 9,5	—11,9	—11,9
pK_a	3,6	— 6	— 8	— 9
Moment de dipol	1,98	1,07	0,828	0,448

Acidul fluorhidric este utilizat la gravarea sticlei, acidul clorhidric la extragerea fosfaţilor din oase şi în diferite industrii organice.

Halogenuri. Cu excepţia He, Ne şi Ar toate elementele formează halogenuri, adesea în cîteva stări de oxidare pentru fiecare element. Se cunosc nu numai halogenuri binare ci şi oxo-halogenuri, hidroxo-halogenuri, halogenuri complexe de diferite tipuri.

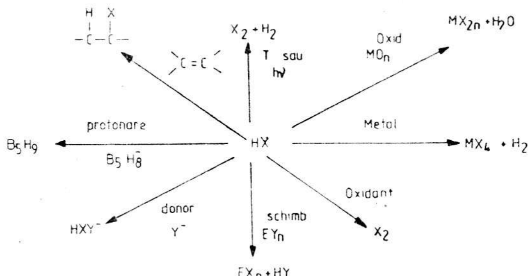


Fig. 18.4. Reacţii ale hidracizilor.

Halogenurile se clasifică în *ionice* şi *covalente* însă există o trecere continuă între cele două tipuri.

Metalele alcaline (excepţie poate litiul), alcalino-teroase (excepţie beriliul), majoritatea lantanidelor şi cîteva actinide formează halogenuri ionice. Metalele în stări inferioare de valenţă formează halogenuri ionice.

Cele mai multe elemente electronegative şi metale în stări superioare de valenţă formează halogenuri covalente. Într-un şir ca KCl, $CaCl_2$, $ScCl_3$ şi $TiCl_4$, clorura de potasiu este ionică pe cînd $TiCl_4$ este esenţial covalentă. De asemenea, halogenurile în stări inferioare de oxidare sînt ionice, pe cînd cele în stări superioare sînt covalente. Pe măsură ce raportul sarcină/rază creşte, covalenţa creşte.

Volumul şi polarizabilitatea halogenului joacă un rol important. Astfel, pe cînd AlF_3 este esenţial ionică, $AlCl_3$ are o reţea în pături, $AlBr_3$ şi AlI_3 există ca dimeri covalenţi.

Datorită volumului mic al F^- şi legăturilor puternice pe care le formează cu alte elemente, fluorurile diferă adesea de celelalte halogenuri ca structură şi stoechiometrie. Fluorurile formează reţele tridimensionale pe cînd clorurile, bromurile şi iodurile formează reţele în pături sau lanţuri. Fluorurile şi oxizii sînt izostructurali, clorurile, bromurile şi iodurile au adesea structuri analoge sulfurilor, seleniurilor şi telururilor cu acelaşi tip de formulă.

Solubilitatea halogenurilor esenţial ionice variază în ordinea iodură > bromură > clorură > fluorură fiindcă factorul determinant este energia de reţea care creşte cînd razele ionice scad. În cazul în care covalenţa

este mai importantă, succesiunea de mai sus se inversează ca în cazul halogenurilor argintului și mercurului.

Halogenurile ionice au puncte de topire și puncte de fierbere ridicate care scad pe măsură ce se trece de la monohalogenuri (NaCl, cu p.f.=1 437°C) la dihalogenuri ($MgCl_2$ cu p.f.=1 397°C), la trihalogenuri ($AlCl_3$ subl. 183°C) și tetrahalogenuri ($SiCl_4$ cu p.f.=57°C). Halogenurile

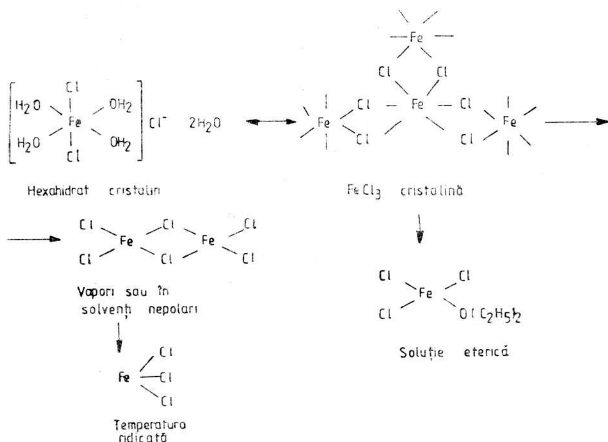


Fig. 18.5. Speciile $FeCl_3$ în diferite stări în agregare sau solvenți.

ionice sînt buni conductori în stare topită. Conductanțele molare scad cînd se trece de la monohalogenuri la di-, tri- și tetrahalogenuri. Halogenurile moleculare nu sînt conductori. Un exemplu de halogenură intermediară este $FeCl_3$ care este volatilă (p.f.=315°C), solubilă în solvenți organici, dimeră în stare de vapori și totuși un bun conductor în stare topită.

Relațiile dintre diferitele specii se observă în figura 18.5.

Metode de preparare. Sînt necesare metode în mediu anhidru cînd halogenurile sînt ușor hidrolizabile. Principalele metode sînt marcate în tabelul 18.5 prin cîte un exemplu. Ultimile trei metode sînt indicate pentru halogenuri care nu hidrolizează. Produșii respectivi sînt adesea hidratați. Sînt insolubile clorurile, bromurile și iodurile cationilor Ag^+, Cu^+, Au^+, Tl^+, Pb^{2+}, Pt^{2+}, Hg_2^{2+} la care se adaugă iodurile cationilor Hg^{2+}, Pd^{2+}, Bi^{3+} și Au^{3+}. Fluorurile cationilor Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} și Al^{3+} sînt precipitate din soluțiile clorurilor.

Structura halogenurilor. Halogenurile de tip AB ale metalelor alcaline cristalizează în rețea NaCl (6 : 6), deși unele au raportul razelor foarte

Metode de preparare a halogenurilor

Metodă	Reacție	Observații
Halogenarea elementelor	$2Fe+3Br_2=2FeBr_3$	Alte ex. $SnCl_4$, SF_6
Reducerea oxizilor	$Cr_2O_3+3C+3Cl_2=2CrCl_3+3CO$	Sau reducere cu $COCl_2$
Clorurare cu S_2Cl_2 și Cl_2	$4Cu_2O_3+9Cl_2+3S_2Cl_2=8CuCl_3+6SO_2$	Se reduce chiar un SO_4^{2-}
Clorurare cu CCl_4	$UO_2+CCl_4=UCl_4+CO_2$	
Substituție clor cu fluor și oxigen cu fluor	$TiCl_4+4HF=TiF_4+4HCl$	
Dizolvarea metalelor	$Zn+2HCl=ZnCl_2+H_2$	Hidratate
Dizolvarea oxizilor și hidroxizilor	$Bi_2O_3+6HF=2BiF_3+3H_2O$	Hidratate
Precipitare	$M(NO_3)_n+nX^-=1/nMX_n+nNO_3^-$	Hidratate

mare (RbF, $r_+/r_-=1{,}09$; CsF, $r_+/r_-=1{,}24$). Halogenurile de amoniu NH_4X (X=Cl, Br, I) au două forme, de tip NaCl la temperatură ridicată și CsCl sub punctul de tranziție, NH_4Br și NH_4I la temperatură joasă au a treia formă tetragonală. NH_4F datorită legăturilor de hidrogen are structura würtzitului, ca și halogenurile Cu(I). Unele halogenuri pot fi privite ca fiind formate din straturi compacte de ioni halogenură. După modul de ocupare a golurilor, rezultă structuri tridimensionale, bidimensionale, monodimensionale. În figura 18.6 se observă împachetarea a două straturi de halogen cu goluri octaedrice ocupate de atomi metalici. Aceste straturi se leagă între ele de alte straturi prin forțe de *van der Waals*. Simetria golurilor ocupate de ionii M și X în halogenurile ionice se observă în tabelul 18.6. Tendința de a ocupa goluri cu număr de coordinație mai mic depărtează halogenurile de structurile tridimensionale.

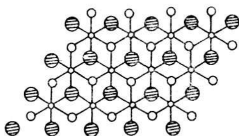


Fig. 18.6. Structura tridimensională a unor dihalogenuri metalice.

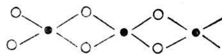


Fig. 18.7. Structura în lanț a $PdCl_2$:
● Pd; ○ Cl.

Halogenurile de tip AB_2 cu cationi voluminoși Hg^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+} cristalizează în rețeaua fluorinei (8 : 4), iar cele cu cationi mici (Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}) cristalizează în rețeaua rutilului (6 : 3) cînd este vorba de fluoruri. Clorurile și bromurile cationilor bivalenți sînt ionice. Diclorura de paladiu, $CuCl_2$, $CuBr_2$ au structuri în lanțuri (fig. 18.7).

Tabelul 18.6

Simetria golurilor ocupate de ionii M și X în halogenuri ionice

Structura		Gol ocupat de M	Gol ocupat de X
MX	NaCl	Octaedric MX_6	Octaedric XM_6
	CsCl	Cubic MX_8	Cubic XM_8
MX_2	MgF_2 rutil	Octaedric MX_6	Triunghiular XM_3
	CaF_2	Cubic MX_8	Tetraedric XM_4
MX_3	ScF_3	Octaedric MX_6	Liniar XM_2

Structura $CdCl_2$ poate fi considerată ca fiind o structură de tip NaCl, în care numai jumătate din golurile octaedrice dintre atomii de clor sînt neocupate. Cristalizează în acest tip de rețea cîteva MCl_2 (M=Zn, Co, Fe, Ni, Mn) și NiI_2.

Diiodura de cadmiu poate fi considerată ca formată dintr-o rețea hexagonal compactă de ioni de iodură în care numai jumătate din golurile octaedrice sînt umplute cu ioni de cadmiu. Cristalizează în acest tip de rețea iodurile MI_2 (M=Ca, Mg, Pb, Mn) și bromurile MBr_2 (M=Mg, Fe).

Se observă că în structura CdI_2 există pături succesive de ioni halogenură aranjați într-o rețea hexagonală compactă cu succesiunea ABAB (fig. 18.8), pe cînd diclorura de cadmiu cristalizează în rețea cubic compactă cu succesiunea ABCABC (fig. 18.9).

Forțele de interacție dintre pături sînt slabe și cristalul poate cliva.

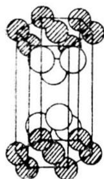


Fig. 18.8. Structura stratificată a unor dibromuri și diioduri metalice tip CdI_2.



Fig. 18.9. Succesiunea straturilor de atomi în dihalogenuri de cadmiu.

Tabelul 18.7

Ocuparea golurilor în rețelele stratificate ale unor halogenuri

Goluri octaedrice ocupate de M	Tipul rețelei compacte formate de X	
	Cubică	Hexagonală
Toate	LiCl	
Jumătate	$CdCl_2$	CdI_2
O treime	$CrCl_3$	BiI_3

Halogenurile simple cu structuri stratificate au proporția de goluri ocupate ca în tabelul 18.7.

Există și alte substanțe care formează rețele stratificate ca $PbCl_2$, în care plumbul ocupă centrul unei prisme trigonale, șase ioni clorură în vîrfuri și trei în afara centrului fețelor. O serie de halogenuri mixte

($PbFCl$, $PbFBr$) și oxohalogenuri ($CaOCl$, $BiOCl$) formează rețele în pături.

Dintre halogenurile de tip AB_3 trifluorurile multor lantanide și actinide au structuri distorsionate ale ReO_3 (ex. MF_3, unde M=Ce, Pr, Nb, Sc, Eu, Ac, U, Np).

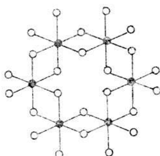


Fig. 18.10. Structura $CrCl_3$.

Trifluorura de mangan cristalizată în sistemul monoclinic; este un exemplu interesant de distorsiune *Jahn-Teller*. În octaedrii deformați MnF_6 există trei distanțe Mn—F diferite. Momentul magnetic de 4,9 MB implică patru electroni impari, trei în orbitali t_{2g} și al patrulea în orbitalul d_{z^2}.

Triclorurile, tribromurile și triiodurile au, de obicei, structuri în pături.

Structura $CrCl_3$ (fig. 18.10) este cea a $CdCl_2$, cu o treime din locurile atomilor de cadmiu neocupate. Structura BiI_3 poate fi corelată cu a CdI_2. Constă din atomi de iod aranjați compact, în care numai o treime din golurile octaedrice sînt umplute cu atomi de metal.

Halogenuri moleculare. Halogenurile unor nemetale (B, C, N, O, Si și S) și ale elementelor din grupele IV A, V A și VI A constau din molecule finite. Iodurile GeI_4 și SnI_4 conțin molecule tetraedrice. Pentaclorura și pentabromura de fosfor conțin în rețea ioni PCl_4^+ și PCl_6^-, iar ultima PBr_4^+ și Br^-.

Izostructurale cu SnI_4 sînt tetrahalogenurile MCl_4 (M=Zr, Pt), MBr_4 (M=Ti, Zr) și MI_4 (M=Ge, Ti). În structura α-NbI_4 există octaedri înlănțuiți prin două laturi opuse. Interacțiile între atomii de Nb sînt suficiente pentru a distruge paramagnetismul așteptat pentru Nb (IV).

Halogenuri complexe. Dintre halogenurile complexe $K[LaF_3]$ are o structură de tip CaF_2 cu aranjament întîmplător al ionilor metalici în pozițiile Ca^{2+}, $K[MgF_3]$ cu o rețea de tip perowskit, $Na_3[UF_7]$ cu o structură de fluorină în care un sfert din locurile ionilor Ca^{2+} sînt ocupate de U^{4+} și trei sferturi din ionii Na^+ și o optime din pozițiile ionilor F^- rămîn neocupate.

Clorocomplecșii conțin de obicei ioni complecși finiți. În $K_2[HgCl_4]$ și $K_2[SnCl_4)$ există lanțuri de octaedri uniți prin două laturi opuse (fig. 18.11).

Molibdenul, tehnețiul și reniul formează ioni ai unor halogenuri complexe binucleare, iar reniul chiar halogenuri trinucleare (Re_3Cl_9). În

cazul $Re_2Cl_8^{4-}$ structura sa este prezentată în figura 18.12, din care se poate vedea legătura metal-metal. Elementele Nb, Ta, Mo, W, Pd și Pt formează compuși de tipurile M_6X_8 și M_6X_{12} numite *clusteri*. Structurile lor pot fi mono-, bi- sau tridimensionale.

Entalpia de formare a halogenurilor crește de la fluoruri la ioduri, crește cu volumul cationului pentru fluoruri și scade pentru alte halo-

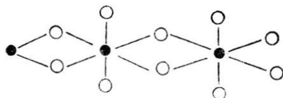


Fig. 18.11. Lanțuri de octaedri în structura tetraclorocomplecșilor de Hg și Sn.

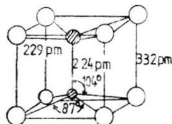
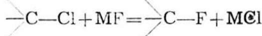


Fig. 18.12. Structura ionului $Re_2Cl_8^{4-}$.

genuri, crește într-o perioadă a sistemului. Comportarea deosebită a fluorurilor se datorește energiei de disociere mici a fluorului și energiei sale de rețea mare.

Valoarea $\Delta G°$ depinde de diferențele între energiile de rețea ale MF și MCl pentru o reacție de fluorurare ca:



$$\gt C{-}Cl + MF = \gt C{-}F + MCl$$

Aceste diferențe sînt proporționale cu expresia:

$$\frac{1}{r_{M^+} + r_{F^-}} - \frac{1}{r_{M^+} + r_{Cl^-}} = \frac{r_{Cl^-} - r_{F^-}}{(r_{M^+} + r_{F^-})(r_{M^+} + r_{Cl^-})}$$

Cu cît mai mare este volumul lui M^+ cu atît mai mică este energia necesară obținerii lui MCl din MF și mai mică energia transformării legăturii C—Cl în C—F. Diferența între energiile de rețea ale AgF și AgCl este foarte mică, datorită caracterului covalent al AgCl, ceea ce face ca AgF să fie un agent fluorurant puternic.

Entalpia de formare $\Delta G_f^°$ a unor fluoruri ca SF_6 (—1100 $kJ \cdot mol^{-1}$), ScF_6 (—1030 $kJ \cdot mol^{-1}$) și TcF_6 (—1320 $kJ \cdot mol^{-1}$) reflectă formarea unor legături puternice pentru elemente grele și se explică prin formarea unor legături π cu perechi neparticipante ale halogenului care, prin retrocedare, se plasează pe orbitale $4f$ ale telurului.

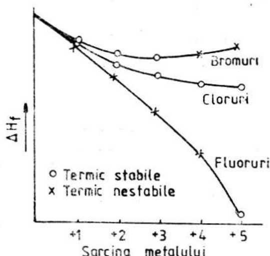
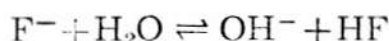


Fig. 18.13. Căldurile de formare ale unor halogenuri în funcție de numărul de oxidare al metalului.

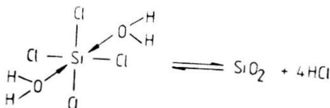
Entalpiile de formare ale halogenurilor explică stabilitatea unor halogenuri și unele reacții (fig. 18.13). Se poate deduce din grafic că transformarea MBr_4 și MBr_5 în MBr_3 sau $MF_3 \longrightarrow MF + MF_5$ sînt reacții care se petrec cu eliberare de energie, altfel spus, bromurile superioare și fluorurile inferioare sînt instabile termic.

Halogenurile metalelor alcaline se dizolvă în apă, ionii hidratîndu-se fără schimbul *p*H-ului, pe cînd fluorurile dau o reacție alcalină datorită ionizării slabe a HF:



$$F^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HF$$

Halogenurile covalente hidrolizează ușor. Halogenurile cu rețele stratificate adesea hidrolizează în trepte. Hidroliza este probabil inițiată de donarea unei perechi de electroni ai apei către atomul central.



Legăturile Si—Cl au un oarecare caracter de dublă legătură. Faptul că orbitalii 3*d* ai Si primesc perechi de electroni de la halogen este sugerat de entalpia mare negativă a $SiCl_4$. Un orbital *d* este ocupat în starea de hibridizare sp^2d dar ceilalți orbitali 3*d* sînt capabili să accepte electroni de la oxigenul apei. În cazul CCl_4 există numai legături σ; acesta nu hidrolizează fiindcă nu are orbitali *d* și are entropie de formare negativă mai mică. Fluorura TeF_6 hidrolizează mai ușor decît SeF_6 tot datorită unor legături posibile Te—F prin folosirea electronilor 4*f*.

Halogenurile sînt incolore cu excepția cazului în care cationul este colorat. Excepții sînt: AgI galbenă, PbI_2 galbenă strălucitoare, BiI_3 brun închis, HgI_2 roșie.

Oxizi. Există un număr mare de oxizi ai halogenilor. Cei ai fluorului sînt considerați fluoruri ale oxigenului. Oxizii halogenilor pot fi considerați fie anhidride, fie anhidride mixte ale unor oxoacizi, dar acest aspect are o mică importanță practică.

Tabelul 18.8

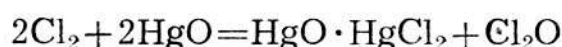
Oxizii halogenilor

Fluor	Clor	Brom	Iod
OF_2	Cl_2O	Br_2O	I_2O_4
O_2F_2	$ClOClO_3$	BrO_2	I_4O_9
O_4F_2	Cl_2O_6	BrO_3	I_2O_5
	Cl_2O_7		I_2O_7
	ClO_4		IO_4

Oxizii principali ai halogenilor se observă în tabelul 18.8. Fluorurile oxigenului sînt esențial covalente din cauza similarității în electronegativitate. Menționăm că unghiul de legături în OF_2 este 103°. Abaterea de la hibridizarea sp^3 perfect tetraedrică se explică prin repulsia perechilor neparticipante.

Toți oscizii clorului sînt puternic reactivi și instabili, cu tendință de

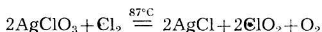
a exploda. Oxidul de diclor se obține trecînd clor prin precipitatul HgO:



$$2Cl_2+2HgO=HgO\cdot HgCl_2+Cl_2O$$

Este un gaz oranj care fierbe la 2°C. La temperaturi ridicate explodează. Are o structură în V cu unghiul de 110°. Este formal anhidrida acidului hipocloros.

Dioxidul de clor se obține tratînd $AgClO_3$ cu clor și condensînd prin răcire oxidul:



$$2AgClO_3+Cl_2 \overset{87^\circ C}{=} 2AgCl+2ClO_2+O_2$$

sau



$$2NaClO_3+SO_2+H_2SO_4=2ClO_2+2NaHSO_4$$

Este un compus paramagnetic cu un electron impar. Este foarte reactiv, oxidant, cu tendință slabă de a se dimeriza, care explodează la încălzire. Potențialul său de oxido-reducere este:



$$ClO_2+4H_3O^++4e=1/2Cl_2+6H_2O \qquad E^\circ=1,50\ V$$

Este o anhidridă mixtă.

Reacțiile principale ale dioxidului de clor se observă în figura 18.14.

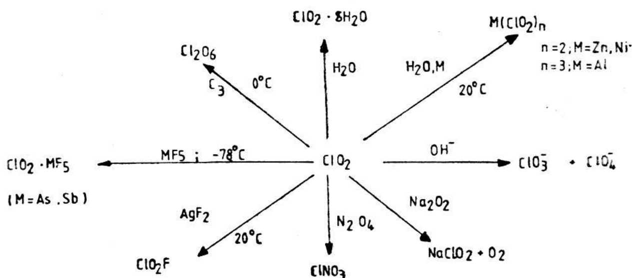


Fig. 18.14. Reacții ale ClO_2.

Se utilizează în cantități de circa 10^5 tone pe an pentru albirea pastei de hîrtie. Se utilizează, de asemenea, la purificarea apei. El distruge fenolii și transformă rapid fierul și manganul în forme insolubile.

Hexaoxidul de diclor se obține prin iradierea cu lumină ultravioletă a unui amestec de dioxid de clor și oxigen. Este un lichid roșu. Este o anhidridă mixtă:



$$Cl_2O_6+2OH^-=ClO_3^-+ClO_4^-+H_2O$$

Slabul paramagnetism indică o ușoară disociere la ClO_3.

Heptaoxidul de diclor se obține prin deshidratarea acidului percloric cu P_2O_5 la temperaturi joase și distilarea produsului. Este anhidrida acidului percloric. Lichidul uleios incolor este un oxidant mai slab. Este cel mai stabil oxid al clorului.

Monoxidul de dibrom se prepară analog Cl_2O. Este un solid brun închis. Formal este anhidrida acidului hipobromos. Dioxidul de brom se obține prin ozonoliza bromului:



$$Br_2+4O_3 \xrightarrow[-78°C]{CF_3Cl} 2BrO_2+4O_2$$

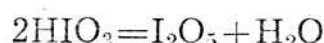
Disproporționează în alcalii formînd bromură și bromat:



$$6BrO_2+6OH^-=Br^-+5BrO_3^-+3H_2O$$

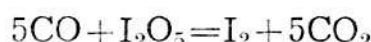
Prin descărcări electrice în amestecuri de brom și oxigen se obține BrO_3. Oxizii bromului explodează la încălzire (Br_2O la > —50°C, BrO_2 la > > —40°C și BrO_3 la > —80°C).

Singurul oxid adevărat al iodului este pentaoxidul de diiod (I_2O_5). Se prepară prin reacția de deshidratare a acidului iodic la 227°C, în curent de aer uscat:



$$2HIO_3=I_2O_5+H_2O$$

Se descompune, peste 300°C, în iod și oxigen. Este un oxidant, o anhidridă a acidului iodic și un reactiv pentru determinarea CO:



$$5CO+I_2O_5=I_2+5CO_2$$

Structura I_2O_5 constă din molecule formate din două piramide IO_3 legate printr-un vîrf.

Relațiile între oxizii iodului mai puțin importanți se observă în figura 18.15. I_2O_7 s-a obținut prin acțiunea oleumului 65% asupra HIO_4, ca un solid polimer oranj.

Au fost descoperiți o serie de radicali ai halogenilor cu oxigenul (XO (X=Cl, Br, I), XO_2 (X=Cl, Br, I), BrO_3, ClO_3) și o serie de oxofluoruri ale halogenilor (XO_2F (X=Cl, Br, I); XOF_3 (X=Cl, I); XO_3F (X=Cl, Br, I) etc.). Astfel, de exemplu ClO_3 piramidal este probabil că există în stare de vapori. Parametrii RES arată că în seria izoelectronică PO , SO_3^-, ClO_3 electronul impar este deplasat pe oxigen și unghiurile de legătură cresc (PO_3^{2-}, 110°; SO_3^-, 111°; ClO_3, 112°).

Oxoacizii halogenilor. Deși fluorul este mai electronegativ decît oxigenul, totuși acidul hipofluoros a fost recent descoperit. De asemenea, acidul perbromic a fost descoperit în ultimul timp. Oxoacizii halogenilor sînt trecuți în tabelul 18.9. Pe măsură ce crește numărul sarcinilor atomului de halogen, crește stabilitatea termică, descrește capacitatea oxidantă și crește tăria acidului. Capacitatea oxidantă a oxoacizilor halogenilor rezultă din potențialele lor de oxido-reducere. Se observă (tabelul 18.10) că acidul periodic este un oxidant mai bun decît acidul iodic și că acidul bromic este un agent oxidant foarte puternic.

Legătura chimică între halogen și oxigen într-o specie ca ionul perclorat ClO_4^- sau alți oxoacizi sau săruri ale halogenilor pune problema dacă este necesară participarea orbitalilor *nd*, sau pentru iod chiar 4*f*, la legături și dacă legăturile π sînt legături $p_\pi - p_\pi$ sau $p_\pi - d_\pi$. Deși orbitalii *nd* au proprietăți de simetrie care îi indică pentru participare la legături, se discută totuși despre capacitatea lor de a se suprapune cu orbitalii

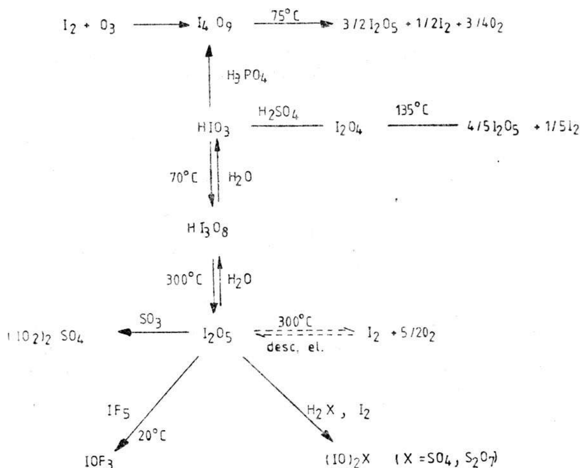


Fig. 18.15. Reacții și interconversiunea unor oxizi și oxoacizi ai iodului.

Tabelul 18.9

Oxoacizii halogenilor

Fluor	Clor	Brom	Iod
HFO	HClO	HBrO	HIO*
	$HClO_2$*	$HBrO_2$	HIO_2*
	$HClO_3$*	$HBrO_3$*	HIO_3
	$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4
			$H_4I_2O_9$
			$H_7I_3O_{14}$
			H_5IO_6

* cunoscuți numai în soluție

Tabelul 18.10

Potențiale redox $E°$ ale oxoacizilor halogenilor

Sistem	Cl	Br	I
$HXO/^1/_2X_2$	1,63	1,59	1,45
$HXO_2/^1/_2X_2$	1,60	—	—
$HXO_3/^1/_2X_2$	1,47	1,52	1,19
$HXO_4/^1/_2X_2$	1,42	—	1,34

liganzilor. Donarea unor electroni din orbitalii plini $2p_\pi$ ai oxigenului unui orbital vacant *nd* al halogenului de simetrie potrivită (fig. 18.16) este o imagine atractivă pentru neutralizarea sarcinii halogenului și pentru întărirea legăturii. Deși există cîteva argumente pentru legătura d_π—p în sistemele Cl—O, nu există nici un suport fizic pentru interacțiuni π în molecule cu legături Br—O și I—O. Trebuie ținut seama că raza atomilor

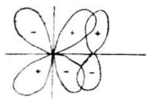
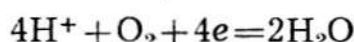


Fig. 18.16. Legătura dintre orbitul $2p$ al oxigenului și *nd* al halogenului în ionul ClO_4^-.

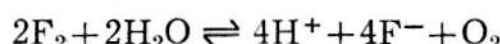
de halogeni este foarte sensibilă la sarcina pe care o posedă și la numărul de coordinație.

Acizi de tip HXO. Halogenii reacționează direct cu apa. Avînd în vedere că potențialul standard al reacției:



$$4H^+ + O_2 + 4e = 2H_2O$$

este $E° = 0{,}81$ V și potențialul standard al sistemului $F_2/2F^-$ este $E° = 2{,}87$ V, rezultă că potențialul standard al reacției:



$$2F_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4F^- + O_2$$

este $E° = 2{,}06$ V, ceea ce înseamnă că fluorul eliberează oxigenul din apă. Aceeași succesiune de reacții și potențiale arată că în cazul iodului potențialul standard al reacției finale globale fiind $E° = -0{,}28$ V, oxigenul oxidează iodurile la iod.

În cazul clorului și bromului, deși oxidarea apei la oxigen este termodinamic posibilă, din cauza energiei de activare mari, reacția cu apa are loc conform expresiei:



$$X_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^- + HXO$$

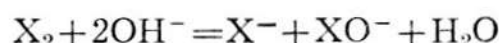
cu formarea hipoacizilor respectivi. Această reacție depinde de *p*H și la adaos de baze se formează halogenuri și hipohalogenuri. Ținînd seama de faptul că acizii hipohalogenați sînt slabi (constantele de disociere sînt: HClO, $3{,}4 \cdot 10^{-8}$; HBrO, $2 \cdot 10^{-9}$; HIO, $1 \cdot 10^{-11}$), se poate conchide că reacțiile halogenilor cu apa nu sînt indicate pentru prepararea acestor acizi din cauza echilibrelor nefavorabile.

Ca metodă generală de preparare (exceptînd fluorul) este trecerea halogenului printr-o suspensie de oxid mercuric bine agitat:



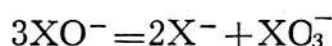
$$2X_2 + 2HgO + H_2O = HgO \cdot HgX_2 + 2HOX$$

Toți acizii hipohalogenați sînt instabili și nici unul nu a putut fi obținut în stare pură. Acidul hipoiodos este cel mai instabil. Sărurile acestor acizi se pot obține în principiu prin dizolvarea halogenilor în baze conform reacției:



$$X_2 + 2OH^- = X^- + XO^- + H_2O$$

Pentru aceste reacții constantele de echilibru sînt foarte favorabile $7{,}5 \cdot 10^{15}$ pentru clor, $2 \cdot 10^{8}$ pentru brom și 30 pentru iod. Reacțiile respective sînt rapide. Totuși, situația este mai complicată pentru faptul că ionii respectivi XO^- se disproporționează ușor:

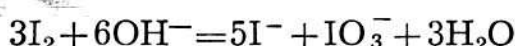


$$3XO^- = 2X^- + XO_3^-$$

Constantele de echilibru ale acestui proces sînt 10^{27} pentru ClO^-, 10^{15} pentru BrO^- și 10^{20} pentru IO^-. Deci produșii obținuți la dizolvarea halogenilor în baze depind de viteza de disproporționare, care variază de la halogen la halogen și cu temperatura.

Viteza de disproporționare a ClO^- este mică la rece, condiții în care se obține un amestec de Cl^- și ClO^-, pe cînd la cald se obține ClO_3^-.

Hipobromiții se obțin în jur de 0°C, iar bromații BrO_3^- la 50—60°C. Viteza de disproporționare a IO^- este așa de mare la orice temperatură încît se obține iodat IO_3^- cantitativ conform reacției:



$$3I_2 + 6OH^- = 5I^- + IO_3^- + 3H_2O$$

Hipocloritul de sodiu folosit la albirea bumbacului se obține prin electroliza saramurei fără diafragmă. Electrolitul se agită spre a se amesteca produsele de la anod și catod. Reacția de la catod $2H^+ + 2e = H_2$ face să crească concentrația de OH^-, în timp ce la anod reacția $2Cl^- = Cl_2 + 2e$ eliberează clorul. Aceste produse se combină:



$$Cl_2 + 2OH^- = ClO^- + Cl^- + H_2O$$

și soluția se concentrează în NaClO fără a se degaja clorul.

Acidul hipofluoros s-a obținut prin fluorurarea gheții. Acizii liberi reacționează mai rapid decît anionii. Reacții ale $HClO/ClO^-$ se observă în figura 18.17.

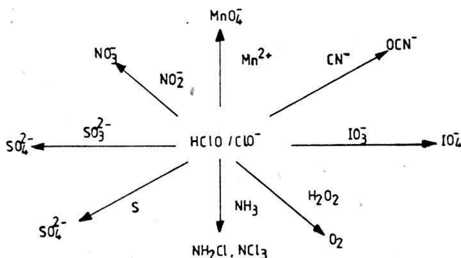
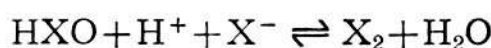


Fig. 18.17. Reacții ale HClO și ale ionului ClO^-.

În mediu acid, acizii liberi se combină cu hidracizii halogenilor, regenerînd halogenul:



$$HXO + H^+ + X^- \rightleftharpoons X_2 + H_2O$$

Constantele de echilibru (Cl, $2 \cdot 10^2$; Br, $1{,}4 \cdot 10^8$; I, $1{,}5 \cdot 10^{12}$) arată că echilibrul se stabilește repede în cazul bromului și iodului și lent în cazul HClO. Acidul hipocloros oxidează Br^- și I^- la Br_2 și I_2.

Hipocloriții se utilizează ca agenți de albire a pastei de lemn. Hipocloritul de calciu obținut prin trecerea clorului peste $Ca(OH)_2$ este un bun agent de albire.

Acizi de tip HXO_2. Acești acizi nu se formează la electroliza apei. Există sigur $HClO_2$, HIO_2 aparent nu există, iar $HBrO_2$ este nesigur. Acidul cloros nu se formează prin disproporționarea HClO, deoarece constanta de echilibru a procesului este foarte nefavorabilă:



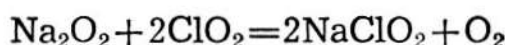
$$2HClO = Cl^- + H^+ + HClO_2 \qquad K \sim 10^{-5}$$

Deși constanta de echilibru a reacției:



$$2ClO^- = Cl^- + ClO_2^- \qquad K \sim 10^7$$

este favorabilă, disproporționarea ClO^- la ClO_3^- și Cl^- fiind și mai favorabilă, formarea cloriților nu se observă. Cloriții se prepară ușor prin reacția ClO_2 cu peroxizi:

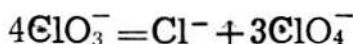


$$Na_2O_2 + 2ClO_2 = 2NaClO_2 + O_2$$

Prin încălzire și în mediu alcalin cloriții se disproporționează la clorați și cloruri. Acidul cloros este un acid mai puternic decît cel hipocloros ($pk_a \sim 2$). Cloriții sînt agenți de albire puternici. Soluțiile alcaline sînt stabile, pe cînd în soluții acide se formează $HClO_2$ care se descompune.

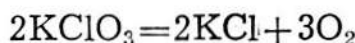
Acizi de tip HXO_3. Acizii cloric și bromic se obțin numai în soluție apoasă, pe cînd HIO_3 se separă sub forma unor cristale albe cînd se oxidează iodul cu acid azotic fumans. Acizii sînt agenți oxidanți puternici și acizi foarte puternici ($pK_a \sim -2$). Judecînd după potențialele redox, puterea oxidantă descrește în ordinea $BrO_3^- \gg ClO_3^- > IO_3^-$ însă viteza de reacție variază în ordinea: $IO_3^- > BrO_3^- > ClO_3^-$.

Deoarece acizii HXO_3 și HXO_4 sînt acizi puternici, echilibrele lor sînt independente de pH. Reacția:



$$4ClO_3^- = Cl^- + 3ClO_4^-$$

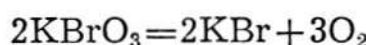
are o constantă de echilibru de 10^{29} dar viteza de reacție este slabă chiar la 100°C, deci percloraţii nu se formează rapid. Sărurile alcaline de tipul $M'XO_3$ se descompun termic într-un mod complicat, totuși mai simplu decît ale metalelor grele.



$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$



$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$



$$2KBrO_3 = 2KBr + 3O_2$$

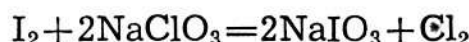
Bromații sînt foarte stabili. Constanta de echilibru a procesului de disproporționare a IO_3^- este de 10^{-53}, abstracție făcînd de viteză, nu are loc disproporționarea IO_3^-. Acizii bromic și iodic se obțin tratînd sărurile respective de bariu cu acid sulfuric.

Clorații se obțin în laborator prin disproporționarea clorului în soluții alcaline de hidroxizi sau carbonați la cald (50—80°C):



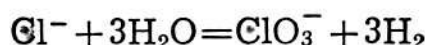
$$3X_2+6OH^-=XO_3^-+5X^-+3H_2O$$

Clorura și cloratul se separă prin cristalizare fracționată, cloratul fiind mai insolubil. La sinteza bromaților este mai economic să se oxideze halogenul trecînd clor printr-o soluție alcalină de bromură. Clorații și bromații oxidează iodul la iodați:



$$I_2+2NaClO_3=2NaIO_3+Cl_2$$

Clorații și bromații se fabrică prin oxidarea electrolitică a halogenului. Nu se folosește diafragmă. Catodul este din oțel și anodul din grafit. Procesul global este:



$$Cl^-+3H_2O=ClO_3^-+3H_2$$

La anod se formează halogen iar la catod ioni OH^- și $1/2H_2$, apoi clorul se disproporționează în clorură și hipoclorit. Cloratul rezultă prin disproporționarea ClO^- sau prin oxidarea anodică a acestuia. Acidul cloric se poate concentra pînă la 40%, iar cel bromic pînă la 50%. Principalele reacții ale bromaților se observă în figura 18.18.

Puterile oxidante ale XO_3^- sînt funcție de concentrația ionilor de hidrogen. Reducerea XO_3^- la X^- este determinată de potențiale între 1,1—1,5 V în mediu acid și 0,3—0,7 V în mediu alcalin, deci procesele sînt mai favorabile în mediu acid. Menționăm faptul că iodul substituie clorul

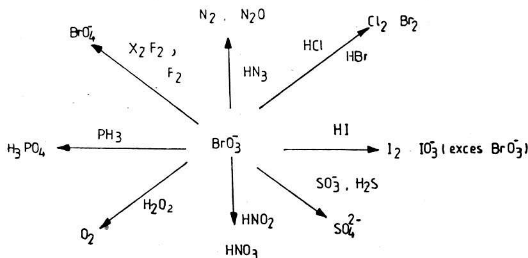
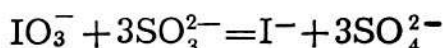


Fig. 18.18. Reacții ale ionului BrO_3^-.

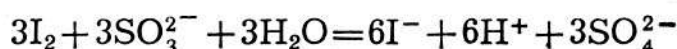
și bromul din clorați și bromați. În reacția *Landolt* s-au pus în evidență trei stadii:



$$IO_3^-+3SO_3^{2-}=I^-+3SO_4^{2-}$$



$$5I^-+IO_3^-+6H^+=3I_2+3H_2O$$



$$3I_2+3SO_3^{2-}+3H_2O=6I^-+6H^++3SO_4^{2-}$$

Cloratul de sodiu se utilizează pentru conversia sa în ClO_2 şi în acid percloric şi percloraţi. Bromatul şi iodatul de potasiu sînt standarde analitice.

Acizi de tipul HXO_4. Acizii perhalogenici au compoziţii diferite: HXO_4 (X=Cl, Br) şi $(HO)_5IO$. Primii doi sînt acizi foarte puternici şi monobazici, pe cînd ultimul este acid slab şi polibazic. În soluţie, speciile primilor doi sînt simple ClO_4^- şi BrO_4^-, pe cînd în cazul iodului s-au găsit $H_4IO_6^-$, $H_3IO_6^{2-}$, $H_2IO_6^{3-}$, $H_2I_2O_{10}^{4-}$ şi IO_4^-. Puterea oxidantă în soluţie este inexistentă în cazul ClO_4^-, slabă în cazul BrO_4^- şi puternică şi rapidă în cazul IO_4^- la 20°C. Primii doi acizi sînt oxidanţi la temperaturi mai ridicate. Compoziţia deosebită a acizilor periodici se datoreşte în special volumului şi abilităţii de a avea numărul de coordinaţie 6 în loc de 4. Pe de altă parte periodaţii formează anioni polimerici cu punţi I—O—I, spre deosebire de primii doi. Periodaţii acţionează rapid oxidant, datorită labilităţii grupelor ataşate, pe cînd la ceilalţi doi anioni deşi oxidanţi, un atac nucleofil asupra halogenului cu volum mic este mai dificil, el fiind protejat de oxigenii negativi în cuşca tetraedrică.

Acidul percloric se obţine tratînd $NaClO_4$ sau $Ba(ClO_4)_2$ cu acid clorhidric concentrat, filtrînd şi distilînd lichidul. Dintre metodele de preparare ale percloraţilor numai oxidarea electrolitică a clorurilor sau cloraţilor la rece şi cu mare densitate de curent este importantă. Celulele au catod de oţel şi anod de platină. Concentraţia ionilor de hidrogen se men-

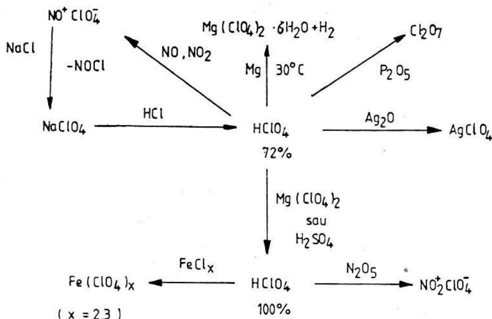


Fig. 18.19. Reacţii ale $HClO_4$ concentrat.

ţine la pH~6,7. Pierderile prin reducere la catod se împiedică prin adaos de puţin cromat. Se presupune că se formează un film insolubil pe catod. După obţinerea percloratului de sodiu, ceilalţi se obţin prin metateză. Cu excepţia percloraţilor M^IClO_4 (M=K, Rb, Cs, NH_4), restul percloraţilor sînt solubili în apă. Unele reacţii ale acidului percloric sînt date în figura 18.19.

Mica solubilitate a sărurilor în acidul anhidru limitează metodele de obținere. Percloratul de argint fiind solubil în solvenți organici, îl face utilizabil la obținerea percloraților cu cationi nemetalici și ai eterilor. Percloratul de amoniu este utilizat în explozivi, deoarece cu un material combustibil dezvoltă numai gaze:



$$NH_4ClO_4+2C=NH_3+HCl+2CO_2$$

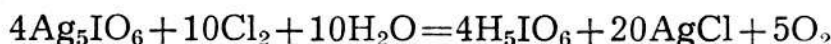
Se utilizează în propulsarea rachetelor. $Mg(ClO_4)_2$ este un deshidratant. El absoarbe apa în proporție de 60% față de propria sa greutate.

În soluții puternic acide există acidul paraperiodic, H_6IO_6. Trecînd un curent de vapori de clor printr-o soluție puternic alcalină de iod, se formează un precipitat de $Na_2H_3IO_6$:



$$18NaOH+I_2+7Cl_2=2Na_2H_3IO_6+14NaCl+6H_2O$$

care prin tratare cu $AgNO_3$ se transformă într-un precipitat negru de Ag_5IO_6. Tratînd o suspensie de paraperiodat de argint cu clor, se obține o soluție, după filtrare, din care cristalizează acidul paraperiodic H_5IO_6:



$$4Ag_5IO_6+10Cl_2+10H_2O=4H_5IO_6+20AgCl+5O_2$$

Interconversia între periodați se observă în figura 18.20.

Fig. 18.20. Interconversiunea periodaților.

S-au obținut săruri de la acidul metaperiodic (HIO_4), mesoperiodic ipotetic (H_3IO_5), dimesoperiodic ($H_4I_2O_9$) și paraperiodic (H_5IO_6). Acidul ortoperiodic — $I(OH)_7$ nu există. Acidul paraperiodic (H_5IO_6) constă din cristale incolore care conțin molecule octaedrice, corespunzînd unei hibridizări octaedrice sp^3d^2 aproximative, cu legătură secundară π. Prin dizolvare H_5IO_6 ionizează slab în H^+ și $H_4IO_6^-$ cu $pK_a=3,3$.

A fost studiată cinetica hidratării ionului IO_4^- la $H_4IO_6^-$:



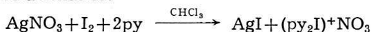
$$IO_4^- + H_2O = H_4IO_6^-$$

considerînd mai probabil un mecanism în două etape, în care un lanț de trei molecule de apă atacă pe rînd cîte o legătură I—O transformînd-o în cîte două legături I—OH. Pentru reacția inversă $H_4IO_6^- \longrightarrow IO_4^- + H_2O$ s-a determinat constanta $K=40$, deci formarea IO_4^- este favorizată.

Sărurile acizilor periodici, ca și acizii puri, sînt oxidanți puternici. Astfel, Mn^{2+} este oxidat la MnO_4^- și iodurile la iod.

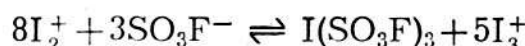
Metaiodatul de sodiu se utilizează în scopuri analitice. Complexitatea periodaților se aseamănă cu a teluraților în unele privințe.

Cationi ai halogenilor. Cationii F^+, Cl^+, Br^+ și I^+ au starea fundamentală ns^2np^4 și sînt puternic endotermi și electrofili, de aceea existența lor poate fi asigurată numai de un mediu polar și acid. S-a presupus că soluțiile albastre, paramagnetice de iod în acizi puternici conțin I^+, dar alte lucrări au demonstrat existența I_2^+ responsabil de aceste proprietăți. Totuși, cationii Cl^+, Br^+, I^+ există în complecși cu donori, ca de exemplu aminele aromatice:



$$AgNO_3 + I_2 + 2py \xrightarrow{CHCl_3} AgI + (py_2I)^+NO_3$$

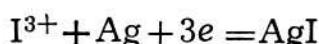
Cationul diatomic Br_2^+ a fost caracterizat cristalografic în $[Br_2]^+[Sb_3F_{10}]^-$, care se prepară din brom, BrF_5 și SbF_5. Din cauza pierderii unui electron din moleculele halogenilor dintr-un orbital de antilegătură, legăturile în ionii X_2^+ sînt mai puternice decît în moleculele neutre. În soluții concentrate I_2^+ se disproporționează la I_3^+ și o specie a I (III):



$$8I_2^+ + 3SO_3F^- \rightleftharpoons I(SO_3F)_3 + 5I_3^+$$

Acidul azotic fumans în prezența anhidridei acetice oxidează iodul, formîndu-se compusul $I(OCOCH_3)_3$. Oxidarea iodului cu acid azotic concentrat, în prezența anhidridei acetice și a acidului fosforic, determină formarea IPO_4.

Electrolizînd o soluție saturată cu $I(OCOCH_3)_3$ în anhidridă acetică, cu un catod de platină argintat, se formează o cantitate de AgI în acord cu legea *Faraday* presupunînd prezența I^{3+}:



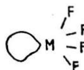
$$I^{3+} + Ag + 3e = AgI$$

Iodul tricovalent este cunoscut în $(C_6H_5)_3I$, în săruri de iodoniu ca $[(C_6H_5)_2I]^+X^-$, unde X poate fi un anion comun și în compuși ca $C_6H_5ICl_3$.

Sînt cunoscuţi o serie de cationi triatomici: ClF_2^+, Cl_2F^+, Cl_3^+, BrF_2^+ Br_3^+, IF_2^+, ICl_2^+, I_3^+. Unii se cunosc în stare solidă ca aducţi: $(Cl_3)^+(AsF_6)^-$, $(Br_3)^+(AsF_6)^-$, $(ClF_2)^+(SbF_6)^-$, $(ICl_2)^+(AlCl_4)^-$ etc. Structurile lor conţin interacţii halogen-halogen. Un model ionic reprezintă satisfăcător aceşti compuşi.

Cationii pentaatomici au fost recunoscuţi în aducţii pentafluorurii de stibiu care conţin ionii ClF_4^+, BrF_4^+ şi IF_4^+ cu structura din fig. 18.21.

Fig. 18.21. Structura ionilor XF_4^+.



Aceşti aducţi au deci compoziţia: $(IF_4)^+(SbF_6)^-$, $(BrF_4)^+(Sb_2F_{11})^-$. Unii dintre aceşti aducţi $(IF_5)^+(Sb_2F_{11})^-$ conţin chiar IF_5^+.

Se cunosc şi o serie de oxocationi ai halogenilor: ClO^+, ClO_2^+, IO^+ şi IO_2^+. Se pot obţine de pildă prin interacţia unei oxofluoruri cu un acid *Lewis*:



$$(ClO_2)(SO_3F) \xleftarrow{SO_3} ClO_2F \xrightarrow{AsF_5} (ClO_2)(AsF_6)$$

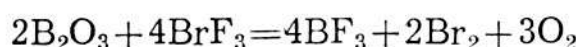
Se cunosc săruri de cloril ale unor superacizi $(ClO_2)(SO_3F)$ şi alte săruri: $(IO)_2SO_4$, $(IO)IO_3$, $(IO_2)SbF_6$ etc.

Compuşii halogenilor între ei. Se cunosc următoarele clase de compuşi neutri care conţin doi halogeni diferiţi: XY, XY_3, XY_5 şi XY_7. Cei mai numeroşi sînt de tipul: ClF_x, unde x=1, 3, 5, 7, urmează tipul AF_x, unde x=1, 3, 5 şi A=Br sau I la care se adaugă BrCl, ICl, IBr şi I_2Cl_6. Compuşii din clasa ClF_x sînt cei mai stabili.

Au fost obţinuţi mai ales prin combinarea directă a elementelor în condiţii speciale. Monoclorura, monobromura şi triclorura de iod sînt solide, pe cînd trifluorura şi pentafluorura de brom şi pentafluorura de iod sînt lichide, iar fluorurile clorului şi heptafluorura de iod sînt gaze. În stare solidă sau lichidă au conductibilitate electrică în limitele 10^{-2}—10^{-9} $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$, adică mai mică decît sărurile topite, ceea ce arată că sînt compuşi moleculari. Această concluzie este suportată şi de variaţia punctelor de fierbere şi de topire care variază cu polarizabilitatea moleculară şi momentul de dipol.

Energia medie a legăturii creşte pentru fluoruri cu numărul atomilor de fluor din moleculă şi cu numărul atomic al celuilalt halogen. Stabilitatea halogenurilor XY depinde de diferenţa între energia de legătură a XY şi cea a moleculelor X_2 şi Y_2, cu alte cuvinte de diferenţele în electronegativitate între X şi Y. În consecinţă, stabilitatea descreşte în ordinea IF > BrF > ClF > ICl > IBr > BrCl. Structura moleculelor interhalogenurilor se observă în figura 18.22.

Principalele proprietăți chimice ale interhalogenurilor se referă la acțiunea lor halogenantă și, pe de altă parte, la interacții de tip donor-acceptor. Astfel, de exemplu, oxizii și sărurile oxoacizilor pot fi halogenați:



$$2B_2O_3+4BrF_3=4BF_3+2Br_2+3O_2$$



$$KMO_4+IF_5=MO_3F+IOF_3+KF \qquad (M=Mn,\ Re)$$

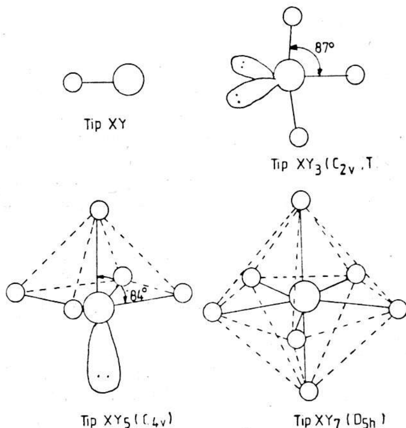


Fig. 18.22. Structura unor molecule de interhalogenuri.

Pentru interpretarea comportării interhalogenurilor în reacțiile donor-acceptor se admit echilibre susținute de conductivitățile electrice, ca cele de mai jos:



$$3ClF \rightleftharpoons Cl_2F^+ + ClF_2^-$$



$$2BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$$



$$2XF_5 \rightleftharpoons XF_4^+ + XF_6^-$$

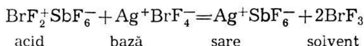
Ținînd seamă de aceste echilibre, se pot scrie reacții de tip donor-acceptor:



$$Cl_2F^+AF^- \xleftarrow{A} 2ClF \xrightarrow{2MF} 2M^+ClF_2^-$$

(M=metal alcalin sau NO; A=BF_3, AsF_5).

Privind de pildă AgF ca o bază și SbF_5 ca un acid *Lewis* și ținînd seama de echilibrul de mai sus, se poate înțelege reacția de neutralizare:



$$\underset{\text{acid}}{BrF_2^+SbF_6^-} + \underset{\text{bază}}{Ag^+BrF_4^-} = \underset{\text{sare}}{Ag^+SbF_6^-} + \underset{\text{solvent}}{2BrF_3}$$

Astfel de reacții formează baza unei metode de preparare a fluorurilor complexe care pot fi separate după neutralizare prin evaporarea excesului de solvent (BrF_3). Trifluorura de brom acționează atît ca agent de fluorurare, cît și ca mediu de reacție.

Anionii polihalogenurilor. Un anion al unei polihalogenuri se poate defini ca un produs de adiție al unui ion halogenură acționînd ca o bază *Lewis* cu o moleculă de halogen sau interhalogen care se comportă ca un acid *Lewis*. Formula generală $X_mY_nZ_p^-$ (unde X, Y, Z pot fi atomi de halogeni identici sau diferiți) este în acord cu relația $m+p+n=3, 5, 7$ sau 9. Deci anionii respectivi au un număr impar de electroni. Se cunosc anionii I_n^- ($n=3, 5, 7, 9$), X_3^- (X=Br, Cl), IF_n^- ($n=6, 4$), ICl_n^- ($n=4, 2$), BrF_6^-, BrF_4^-, $BrCl_2^-$, ClF_n^- ($n=4, 2$), I_4X^- și I_2X^- (X=Br, Cl), IX_2^- (X=F, Cl) și o serie de anioni cu trei halogeni în moleculă. Cationii sînt monovalenți cu volum mare. Metoda generală de obținere constă în combinarea directă a unei halogenuri ionice cu un halogen sau interhalogen. De exemplu:



$$MCl + 2F_2 \overset{90-250°C}{=} MClF_4 \qquad (M=K, Rb, Cs)$$

Stabilitatea termică a unei polihalogenuri cu același anion și cationi diferiți crește cu volumul cationului. La disociere rezultă monohalogenura cu halogenul cel mai mic: $CsICl_2=CsCl+ICl$.

Pentru anionii triatomici formați de același metal, ordinea stabilității termice, cum rezultă din presiunea de disociere este: $I_3^- > IBr_2^- > ICl_2^- > I_2Br^- > Br_3^- > BrCl_2^- > Br_2Cl^-$.

Atomul polivalent central este cel cu număr atomic mai mare. Structura anionilor triatomici este aproape liniară. Ionii ICl_4^- și BrF_4^- au structură plan-pătrată cu simetrie D_{4h}. Structura ionului I_5^- din Me_4NI_5 este în formă aproape de L, iar I_8^{2-} din Cs_2I_8 este în formă de Z. Unghiurile sînt în jur de 90° și de 180°. Structura ionului I_5^- se observă

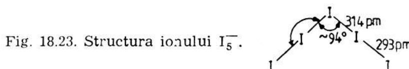


Fig. 18.23. Structura ionului I_5^-.

în figura 18.23. Distanța scurtă I—I este mai mare decît în molecula I_2 care este 264 pm, însă distanțele lungi I—I indică o foarte slabă interacție, ceea ce permite ca ionul să poată fi considerat că constă din două molecule de iod foarte slab coordinate la I^-.

Pentru descrierea structurii electronice și a legăturii în anionii polihalogenurilor s-au utilizat diferite imagini. Primul model presupune in-

teracţii esenţial electrostatice între ioni şi moleculele polarizate. Un alt model presupune excitarea electronilor *s* şi *p* ai atomului central în orbitali *d*, hibridizarea orbitalilor de valenţă de exemplu sp^3d sau sp^3d^2 şi ocuparea acestora cu perechi de electroni localizaţi. Alt model consideră electronii *p* ai atomilor de halogen delocalizaţi în orbitali multicentrici.

18.6. PSEUDOHALOGENII

Prin denumirea de *pseudohalogeni* se înţeleg combinaţiile formate din molecule cu doi sau mai mulţi atomi electronegativi, care, în stare liberă şi în reacţiile lor se aseamănă cu halogenii.

În tabelul 18.11 redăm pseudohalogenii cunoscuţi, ionii şi acizii lor precum denumirile acestora.

Tabelul 18.11

Pseudohalogeni şi ionii lor

Pseudohalogen	Ion pseudohalogenură şi denumirea lui
$(CN)_2$ cianogen	CN^- cianură
$(OCN)_2$ oxocianogen	OCN^- cianat
	CNO^- izocianat
	ONC^- fulminat
$(SCN)_2$ tiocianogen	SCN^- tiocianat
$(SeCN)_2$ selenocianogen	$SeCN^-$ selenocianat
$(N_3)_2$ nu există	N_3^- azidă
$(SCSN_3)_2$ azidocarbondisulfură	$SCSN_3^-$ azidoditiocarbonat

Prezentăm pe scurt caracteristicile pseudohalogenilor:

1) pseudohalogenii sînt combinaţii volatile constituite din doi radicali simetrici X—X;

2) formează cu uşurinţă ionii X^- de pseudohalogenură;

3) pseudohalogenii se combină cu multe metale dînd săruri care conţin ioni X^-;

4) sărurile de argint, mercur (I) şi plumb (II) sînt insolubile în apă;

5) grupul cu sarcina —1 dă cu hidrogenul acizii corespunzători, HX. Comparaţi cu hidracizii sînt însă mult mai stabili: pK_a pentru NH_3=4,4; pK_a pentru acid cianhidric=8,9;

6) radicalii pseudohalogeni formează compuşi cu ei înşişi.

Clorura şi bromura de cianogen, CNCl şi CNBr, sînt obţinute prin acţiunea Cl_2 sau a Br_2 asupra HCN. Fluorura FCN a fost identificată spectroscopic, printre compuşii de fluorurare ai cianogenului. Ei se trimerizează: 3 (N≡CCl). Compuşi cum ar fi tiocianatul de cianură — CN(SCN) şi similar CN(SeCN) au fost obţinuţi sub formă de cristale;

7) ionii X^- pot fi oxidaţi la X_2;

8) pseudohalogenurile formează ioni analogi ionilor polihalogenură:

$NH_4(SCN)_3$ şi $K(SeCN)_3$ se aseamănă cu KI_3;

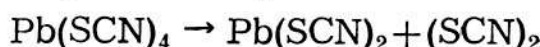
9) cu metalele formează complecşi asemănători cu ai halogenilor, dar de obicei mai stabili:

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ seamănă cu $[FeF_6]^{3-}$

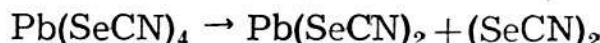
$[Hg(CN)_4]^{2-}$ seamănă cu $[HgI_4]^{2-}$

$[Co(CN)_4]^{2-}$ seamănă cu $[CoI_4]^{2-}$

10) anumiţi compuşi de Pb(IV) sînt descompuşi termic producînd sarea de Pb II şi eliberînd pseudohalogenul:



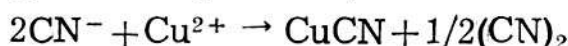
$$Pb(SCN)_4 \rightarrow Pb(SCN)_2+(SCN)_2$$



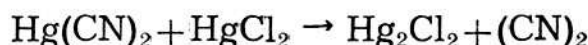
$$Pb(SeCN)_4 \rightarrow Pb(SeCN)_2+(SeCN)_2$$

reamintim că $PbCl_4 \rightarrow PbCl_2+Cl_2$.

Cianogenul — $(CN)_2$ este probabil cel mai bine cunoscut şi cel mai important pseudohalogen. El se poate obţine din:



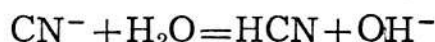
$$2CN^-+Cu^{2+} \rightarrow CuCN+1/2(CN)_2$$



$$Hg(CN)_2+HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2+(CN)_2$$

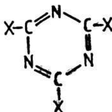
Cianogenul este un gaz,, (p.f.=—21°C), cu structură N≡C—C≡N. Reacţionează uşor, în soluţii cu metalele dînd cianuri.

Acidul cianhidric (HCN) este incolor, (p.f.=25,6°C), foarte volatil la temperatura ordinară, cu o constantă dielectrică foarte mare, 123. Polimerizează exploziv în absenţa stabilizatorilor. Are legături de hidrogen în moleculă. În apă este un acid foarte slab, $K_a \approx 10^{-9}$, mai slab decît H_2CO_3. De aceea sărurile hidrolizează dînd reacţii alcaline:



$$CN^-+H_2O=HCN+OH^-$$

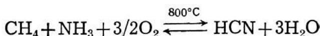
Acidul cianhidric tinde să trimerizeze, la fel ca şi cianurile de halogen, formînd compuşi de forma:



În industrie se obţine HCN din:



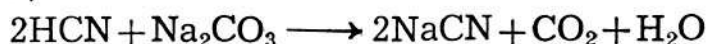
$$CO+NH_3 \xrightarrow{2—400°C,\ 125\ atm.} HCONH_2 \xrightarrow{400°C} HCN+H_2O$$



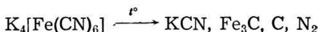
$$CH_4+NH_3+3/2O_2 \overset{800°C}{\rightleftharpoons} HCN+3H_2O$$

Cianuri metalice. Ionul CN^- slab electronegativ formează:

— cianuri ionice cu K, Na etc. Ele hidrolizează în soluţie şi sînt otrăvuri puternice;

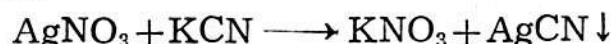


$$2HCN+Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaCN+CO_2+H_2O$$

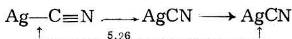


$$K_4[Fe(CN)_6] \xrightarrow{t°} KCN,\ Fe_3C,\ C,\ N_2$$

— cianuri covalente cu metalele cu 18 electroni slab electropozitivi şi care polimerizează:



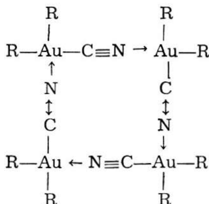
$$AgNO_3+KCN \longrightarrow KNO_3+AgCN\downarrow$$



$$Ag—C\equiv N \longrightarrow AgCN \longrightarrow AgCN$$

5,26

sau ca organotetramer de aur:



Prin dubletele de electroni de la azot se stabilesc punți între molecule.

Tiocianatul feric — $Fe(SCN)_3$ este o combinație roșie sînge și se utilizează mult la identificarea și dozarea ferului. Reacția este deosebit de sensibilă.

Interesante sînt combinațiile complexe ale ionului CN^-, deoarece se obțin mai ales cu numere de coordinare mari ale metalului. Spre exemplu cu argintul dă combinații mult mai stabile decît halogenii $[Ag(CN)_2]^-$, iar cu mercurul $[Hg(CN)_4]^{2-}$ analoge cu $[HgI_4]^{2-}$. Ferul III dă complecși cu halogenii de forma $[FeCl_4]^-$ dar cu pseudohalogenii se obțin $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Există $[Fe(CN)_6]^{4-}$ provenită de la Fe (II) dar o combinație asemănătoare cu halogenii nu există. Se poate afirma că CN^- are o extraordinară afinitate de a forma combinații complexe stabile, întrecînd cu mult în această privință pe toți halogenii. În general complecșii pot fi: liniari $[M(CN)_2]^-$ unde M=Cu, Ag, Au; plani pătrat $[M(CN)_4]^{2-}$ M=Ni, Pd, Pt, octaedrici $[M(CN)_6]^{3-}$, M=Mn, Fe, Co, Os și dodecaedrici ca $[Mo(CN)_8]^{2-}$.

În soluții bazice, cianogenul — $(CN)_2$ disproporționează la fel ca halogenii, dînd ioni de cianură și cianat:



$$(CN)_2+2OH^-=CN^-+OCN^-+H_2O$$

Oxidarea cianurilor alcaline conduce la cianat:



$$KCN+1/2O_2 \longrightarrow KOCN$$

Aceeași acțiune a sulfului conduce la tiocianați:



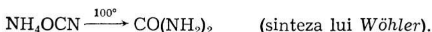
$$KCN+S \longrightarrow KSCN$$

Acidul cianic (HOCN) se poate obține prin reacția dintre fosgen $COCl_2$ și amoniac, la temperatură joasă. Este un lichid vezicant, lacrimogen, T_t=—79°C, T_f=—64°C. Este foarte solubil în apă, acid slab $pK_a=3,8$, iar în soluție concentrată acidă hidrolizează:



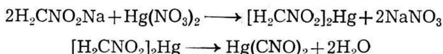
$$OCN^-+2H^++H_2O \longrightarrow CO_2+NH_4^+$$

Formează săruri prin oxidarea cianurilor în soluție cu peroxizi alcalini, cu hipocloriți. Cianații de Pb, Cu, Ag, Hg sînt greu solubili. Amestecarea soluției concentrate de KOCN cu NH_4Cl conduce la cianatul de amoniu, NH_4OCN, care prin încălzire la 100° trece în uree:



$$NH_4OCN \xrightarrow{100°} CO(NH_2)_2 \qquad \text{(sinteza lui } \textit{Wöhler}\text{)}.$$

Acidul fulminic (CNOH) se obține din H_2SO_4 și fulminat de sodiu. Acidul este stabil în soluție apoasă. Este toxic. Formează săruri simple de Ag, Hg, sau complexe ca $NH_4[Fe(CNO)_6] \cdot 18H_2O$. Fulminatul de mercur se prepară prin tratarea nitrometanului sodat cu o sare de mercur:



$$2H_2CNO_2Na + Hg(NO_3)_2 \longrightarrow [H_2CNO_2]_2Hg + 2NaNO_3$$

$$[H_2CNO_2]_2Hg \longrightarrow Hg(CNO)_2 + 2H_2O$$

Fulminatul de mercur se utilizează ca amorsă în capse detonante.

Acidul tiocianic (HSCN). Din gazele de furnal se separă tiocianatul de amoniu (NH_4SCN), care tratat cu $KHSO_4$ trece în HSCN. Acidul tiocianic este lichid incolor polimerizat, T_t=—110°C. Este acid tare, pK_a=0,63—2,72. Reacționează cu metalele dînd tiocianați. Sărurile sale se mai prepară și prin acțiunea CS_2 asupra NH_3 sau din KCN și sulf. Tiocianații sînt solubili cu excepția celor de Hg, Cu, Au și Pb insolubili.

Este un foarte bun ligand, tiocianații complecși fiind cunoscuți și asemănători halogenurilor complexe, spre exemplu: $[CoCl_4]^{2-}$ și $[Co(NCS)_4]^{2-}$. Interesant este că față de metal se poate lega fie cu atomul de S, fie cu cel de N, ca în exemplul luat mai sus. Tendința mare de a se lega prin azot o întîlnim față de metalele din prima serie tranzițională (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni etc.) și prin sulf cu metalele din celelalte două serii tranziționale.

$(SeCN)_2$ și $SeCN^-$. Selencianogenul este o pulbere galbenă și se poate obține prin oxidarea $SeCN^-$ cu iod sau cu tetracetatul de plumb. Este stabil în vacuum (foarte uscat), dar polimerizează rapid în prezența urmelor de apă sau la presiune obișnuită, dînd materiale cu structură necunoscută. Soluțiile de benzen ale materialului galben dau mase moleculare pentru o substanță de forma $(SeCN)_2$.

$TeCN^-$. Pseudohalogenul liber $(TeCN)_2$ sau $(TeCN)_n$ nu este cunoscut, iar telurcianurile sînt, deocamdată, curiozități de laborator.

Azidocarbondisulfura — $(SCSN_3)_2$ poate fi considerată o combinație bizară. Se poate obține plecînd de la azida de potasiu (KN_3) cu sulfura de carbon (CS_2), la 40°C. Se obține $KSCSN_3$ care prin oxidare cu H_2O_2 sau KIO_3 dă $(SCSC_3)_2$. Azidocarbondisulfura este o substanță albă, cristalină, nu prea stabilă. Se descompune după reacția:



$$(SCSN_3)_2 \longrightarrow 2S + 2N_2 + (SCN)_2$$

Capitolul 19

GRUPA III B. SCANDIU, YTRIU, LANTAN, ACTINIU

19.1. CARACTERISTICI GENERALE

Scandiul și ytriul sînt primele elemente de tranziție din blocul *d*. Structura lor electronică ca și a lantanului și actiniului este $(n-1)s^2p^6d^1ns^2$. De multe ori scandiul și ytriul sînt prezentate în seria celor 14 lantanide, deoarece electronii lor *d* sînt repartizați la fel ca la lantanide și din acest motiv proprietățile lor se aseamănă mult. Ele se mai numesc *pămînturi rare*, deoarece se credea că apar în natură în mici cantități.

Denumirea de pămînturi rare nu mai este valabilă, deoarece Sc, Y și La sînt abundente în natură, doar actiniul este foarte rar.

19.2. STARE NATURALĂ

Se găsesc în natură, întotdeauna combinate și în următoarele proporții: $Sc=6,0\cdot10^{-4}\%$; $Y=5,0\cdot10^{-4}\%$; $La=6,5\cdot10^{-4}\%$; $Ac=2,3\cdot10^{-15}\%$.

Scandiul este prezent ca impuritate în anumite minerale de lantanide; sursa obișnuită de Sc este *thortveitita* — $Sc_2(Si_2O_7)$ care conține aproape 40% Sc_2O_3.

Cea mai bună materie primă pentru obținerea ytriului este *xenotima* — YPO_4. Actiniul se găsește în mineralele uranifere.

Lantanul se găsește în monazită, un fosfat complex de lantanide ușoare, în care se găsește și ytriul.

19.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

Scandiul se obține prin electroliza unui amestec topit de $ScCl_3$, KCl și LiCl pe un catod de zinc. Se obține un aliaj Sc-Zn, care este apoi volatilizat la presiune redusă.

Ytriul se poate obține fie prin electroliza triclorurii topite, fie prin reducerea oxidului Y_2O_3 cu potasiu în fază de vapori.

Lantanul de 99,99% puritate se obține prin electroliza unui amestec eutectic de $LaCl_3$, KCl, CaF_2.

19.4. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Principalele proprietăți atomice și fizice sînt grupate în tabelul 19.1.

În mod obișnuit sînt metale albe cenușii, relativ stabile la aer, cu excepția lantanului care se acoperă de un strat albăstrui de oxid, iar în aer umed trece lent în $La(OH)_3$.

Din cauza electronului lor neîmperecheat ele sînt slab paramagnetice, avînd bune conductivități electrice. Potențialele lor de ionizare, destul de mici, fac posibilă obținerea ionilor M^{3+}, în reacții chimice. Ionii M^{3+} posedă ultimul nivel complet ocupat, deci sînt incolori, iar în soluție apoasă au mare tendință de hidroliză, trecînd în polimeri în care atomii de metal sînt uniți prin punți de oxidril. Metalele se dizolvă în acizi cu formare de săruri, dar nu sînt solubile în baze, așa cum este aluminiul. În soluții aceste metale sînt invariabil trivalente.

Tabelul 19.1

Principalele proprietăți atomice și fizice ale Sc, Y, La, Ac

Proprietăți \ Element	Sc	Y	La	Ac
		Proprietăți atomice		
Configurație electronică	$[Ar]3d^14s^2$	$[Kr]4d^15s^2$	$[Xe]5d^16s^2$	$[Rn]6d^17s^2$
Potențial de ionizare, I [eV]	6,54	6,83	5,61	—
Raza metalică, pm (pentru $NC=12$)	164	180	187	189
Raza ionică, M^{3+} [pm]	81	93	115	18
		Proprietăți fizice		
T_{topire}, °C	1 539	1 509	920	1 050
$T_{fierbere}$, °C	2 727	2 927	3 469	3 300
ρ, $g \cdot cm^{-3}$	2,99	4,48	6,18	10,1
Sistem cristalin	Sc-hexagonal Sc-cubic f.c.	Hexagonal	La-hexagonal La-cubic f.c.	Hexagonal cubic f.c. cubic centrat intern
Potențial redox $E°$ M^{3+}/M [V]	—2,08	—2,37	—2,52	—2,60
Conductibilitatea specifică, Ω^{-1} cm^{-1}	0,015	0,019	0,017	—

19.5. UTILIZĂRI

Ytriul se utilizează în construcţia de reactori nucleari.

Lantanul este întrebuinţat pentru fabricarea aliajelor piroforice ca *mischmetall*. Oţelul aliat cu 6% lantan se utilizează la fabricarea instrumentelor chirurgicale.

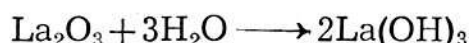
Sărurile de lantan servesc pentru obţinerea sticlelor utilizate pentru ochelari protectori contra razelor UV, iar oxidul, respectiv halogenurile, drept catalizatori.

Actiniul se utilizează în tehnica nucleară.

19.6. COMBINAŢII ALE ELEMENTELOR

Halogenurile sînt toate cunoscute (de tip MX_3) ca mase albe delicvescente. Clorurile se obţin încălzind oxizii amestecaţi cu carbon, într-un curent de clor.

Oxizii se obţin uşor prin combinarea directă a metalului cu oxigenul sau prin calcinarea carbonaţilor, oxalaţilor sau azotaţilor. Se prezintă ca pulberi albe asemănătoare cu CaO. Reacţionează violent cu apa:

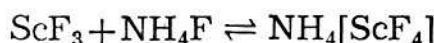


$$La_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2La(OH)_3$$

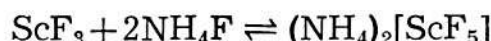
Hidroxizii alcalini precipită hidroxizii de Sc, Y, La sub formă de produşi gălbui, avînd formula $M(OH)_3$ şi care sînt insolubili în exces de reactiv. Scandiul numai dă un oxid hidratat solubil în NaOH cu formarea unui complex $Na_2[Sc(OH)_6]$, deci caracterul bazic creşte de la Sc la La.

Sulfaţii, acetaţii şi azotaţii sînt toţi solubili în apă dînd, de asemenea, şi cristalohidraţi solubili, în timp ce carbonaţii, fosfaţii şi oxalaţii sînt practic insolubili.

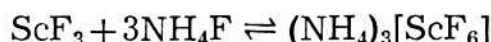
Deoarece ionii metalici din această grupă sînt destul de mari, ei au slabă tendinţă de a forma complecşi. Ionul de scandiu, cel mai mic dintre ei, este cel mai complexant, dînd cu fluorul specii tetra, penta şi hexacoordinate.



$$ScF_3 + NH_4F \rightleftharpoons NH_4[ScF_4]$$



$$ScF_3 + 2NH_4F \rightleftharpoons (NH_4)_2[ScF_5]$$



$$ScF_3 + 3NH_4F \rightleftharpoons (NH_4)_3[ScF_6]$$

Se cunosc, de asemenea, chelaţi cu acetilacetonă şi cu alţi agenţi complexanţi puternici.

GRUPA IV B. TITAN, ZIRCONIU, HAFNIU

20.1. CARACTERISTICI GENERALE

Configurația electronică a acestor trei elemente este $(n-1)d^2ns^2$. Posedă toate o mare tendință de a forma compuși în stare de oxidare +4, caracteristică mai ales pentru Zr și Hf, unde este exclusivă. În tabelul 20.1 se prezintă principalele proprietăți atomice și fizice. Se observă o discontinuitate foarte netă între proprietățile acestor elemente între a 4-a și a 5-a perioadă, titanul avînd proprietăți diferite de Zr și Hf. Razele metalice și ionice ale Zr și Hf sînt foarte apropiate (cu toate că numerele lor de ordine sînt mult diferite) datorită contracției lantanidelor.

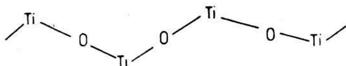
Acest fapt reprezintă cauza principală a asemănării extraordinare a proprietăților Zr și Hf, asemănare care nu se mai întîlnește la nici o altă pereche de elemente dintr-o altă grupă.

Tabelul 20 1

Proprietăți atomice și fizice ale Ti, Zr, Hf

Proprietate \ Element	Ti	Zr	Hf
Proprietăți atomice			
Număr atomic, Z	22	40	70
Configurație electronică	$[Ar]3d^24s^2$	$[Kr]4d^25s^2$	$[Xe]5d^26s^2$
Rază metalică, pm	147	160	158
Potențial de ionizare, I_1 [kJ]	658	670	530
I_2.	1 315	1 345	1 425
Rază ionică, M^{4+} [pm]	68	80	81
Proprietăți fizice			
Densitate, $g \cdot cm^{-3}$	4,50	6,53	13,07
Volum atomic, $cm^3 \cdot mol^{-1}$	10,64	14,00	13,70
T_t, °C	1 725	1 860	2 200
T_f, °C	3 260	3 580	5 400
Potențial redox $E°$, M^{2+}/M [V]	—0,95	—1,53	—1,68
Abundență în litosferă, %	0,6	0,025	$4 \cdot 10^{-4}$

Energiile pentru a 4-a ionizare sînt foarte mari. Ionul M^{4+}, presupus pentru compușii în stare de oxidare +4, nu există de fapt ca atare; compușii anhidri ca $TiCl_4$ sînt deci covalenți. Ionul M^{4+} nu apare nici în soluție apoasă în mod liber, constatîndu-se o foarte mare tendință de a se forma oxoioni de tip TiO_n^{2+} (ioni titanil după vechiul lor nume), dar este aproape sigur că nici aceștia nu există individual, deoarece se stabilizează prin polimerizare formînd lanțuri în zig-zag:



Potențialele redox pentru procesul MO^{2+}/M sînt negative, dar aceste trei metale nu sînt atacate de acizi minerali la temperatura ordinară, cu excepția acidului fluorhidric, deoarece se pasivează foarte ușor. La temperaturi ridicate sînt foarte reactive și, în absența pasivării, reprezintă reducători puternici.

Cele trei metale se prezintă de obicei sub formă alb cenușie, strălucitoare, asemănătoare oțelului. Titanul este ușor, $d=4{,}5$, celelalte două sînt grele. Temperaturile lor de topire depășesc 1 700°C și cresc de la titan la hafniu, ca și punctele lor de fierbere (nesigur pentru hafniu). Titanul are duritate mică (4), iar hafniul 7. Conductibilitățile lor electrice și termice nu au importanță pentru industrie. Ele posedă proprietăți fizico-mecanice excelente, comparabile cu cele ale oțelului (în mod special titanul) dar, în prezență de azot, de oxigen sau de aer, titanul devine dur și casant, ceea ce îl face dificil de prelucrat ulterior.

Titanul se dizolvă lent în HNO_3 și HCl concentrați și calzi și explodează cu HNO_3 fumans, în timp ce zirconiul se dizolvă doar în H_2SO_4 conc. și cald și în apă regală. Ti, Zr, Hf se dizolvă ușor în HF în prezență de ioni fluorură. Borurile TiB și TiB_2, carbura (TiC) și nitrura (TiN), toate nestoechiometrice, preparate prin combinarea directă a elementelor la temperatură ridicată, sînt compuși binari cristalizați în sistemul cubic de NaCl cu Ti în interstițiile cubice și cu al doilea element în interstițiile octaedrice. Borurile, carbura și nitrura sînt foarte exoterme, deci foarte stabile, dure și refractare. TiC este mult utilizată asociată cu carbura de wolfram (WC), pentru acoperirea sculelor ce lucrează la mari viteze.

20.2. STARE NATURALĂ

Titanul se găsește în minerale exploatabile ca: *ilmenit* ($FeO \cdot TiO_2$) cu 52% TiO_2, impurificat cu Mn și Fe, *rutil* (TiO_2) cu 60% titan (adesea însoțit de Fe(II), Fe(III), Ta, Sn, Cr, V).

La noi în țară există depozite aluvionare nisipoase sărace și greu de prelucrat: ilmenit-zircongranat, minereu mixt ilmenit-titanit-zircon și ca minereu magnetit-ilmenit-zircon.

Zirconiul se găsește în *baddeleyt* (ZrO_2) pînă la 74% Zr impurificat cu oxizi de hafniu, titan, ytriu și în mineralul *zircon* ($ZrSiO_4$), în timp ce hafniul însoțește zirconiul și scandiul, neavînd minerale proprii.

20.3. **OBȚINEREA ELEMENTELOR**

Elemente pure se obțin cu dificultate deoarece se combină la temperaturi ridicate cu carbonul, azotul, oxigenul dînd carburi, nitruri și respectiv oxizi foarte stabili.

Ferotitanul se prepară prin reducerea dioxidului de titan cu cărbune în cuptoare electrice, în prezența oxizilor de fer.

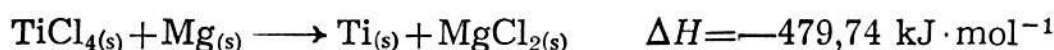
Titanul pur se obține prin cîteva metode:

Procedeul Kroll este o reducere termică a tetraclorurii de titan cu magneziu. Ilmenitul sau rutilul amestecate cu cocs sînt supuse unei prăjiri clorurante în prezență de clor gazos, la aproximativ 900°C. Se formează $TiCl_4$ gazoasă care este apoi condensată.



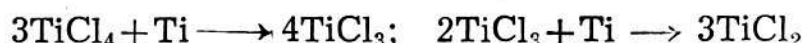
$$2TiO_2+3C+4Cl_2 \longrightarrow 2TiCl_4+2CO+CO_2$$

$TiCl_4$ se purifică prin distilare deoarece conține întotdeauna $FeCl_3$. Vaporii de tetraclorură se reduc cu magneziu la 1 atm și 800°C, în atmosferă inertă de argon.



$$TiCl_{4(s)}+Mg_{(s)} \longrightarrow Ti_{(s)}+MgCl_{2(s)} \qquad \Delta H=-479{,}74\ kJ\cdot mol^{-1}$$

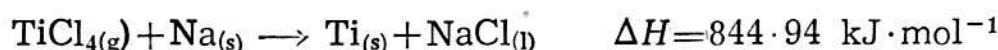
În timpul procesului o parte din $MgCl_2$ se topește și aceasta este extrasă din cuptor atunci cînd 60% din Mg a reacționat. O reacție deplină nu este de dorit deoarece titanul metalic reduce $TiCl_4$



$$3TiCl_4+Ti \longrightarrow 4TiCl_3; \quad 2TiCl_3+Ti \longrightarrow 3TiCl_2$$

Produsul solid este răcit, mărunțit și spălat cu acid diluat, cînd se extrage Mg și $MgCl_2$. Se poate separa Mg și $MgCl_2$ de titan chiar în reactor, prin distilare sub vid avansat.

Procedeul I.C.I. (Imperial Chemical Industry). Se reduce $TiCl_4$ cu sodiu topit, metodă mult mai utilizată în prezent:

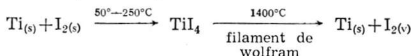


$$TiCl_{4(g)}+Na_{(s)} \longrightarrow Ti_{(s)}+NaCl_{(l)} \qquad \Delta H=844\cdot 94\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Se conduce procesul în exces de $TiCl_4$, astfel încît tot Na să fie transformat în NaCl care se elimină din reactor prin argon, sub presiune. Solidul răcit este extras mecanic din reactor, tratat cu o soluție 2% HNO_3 pentru a dizolva impuritățile. Bucățile de titan sînt topite într-un creuzet de cupru răcit cu curent de apă, sub atmosferă de azot.

Procedeul electrolizei în atmosferă inertă utilizează $TiCl_3$ (deoarece $TiCl_4$ este covalentă) în amestec cu $K_2[TiF_6]$, NaCl sau KCl.

Purificarea titanului se face prin *metoda Van Arkel-de Boer* bazată pe ușurința formării și descompunerii iodurii de titan.



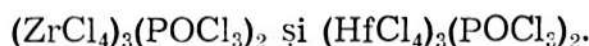
$$Ti_{(s)} + I_{2(s)} \xrightarrow{50°-250°C} TiI_4 \xrightarrow[\text{filament de wolfram}]{1400°C} Ti_{(s)} + I_{2(v)}$$

Procedeul topirii zonale. Titanul impur sub formă de bară, introdus într-o nacelă, este parcurs lent de un înveliș furnizor de căldură (spirală electrică). Zona topită se deplasează lent, iar titanul răcit cristalizează. Cum titanul impur are temperatură de cristalizare mai scăzută, cristalele ce se separă întîi vor fi din titan pur, în timp ce, în lichid, se acumulează impuritățile care sînt colectate către capătul barei. Deplasarea lentă a zonei de încălzire echivalează cu recristalizări repetate.

Zirconiul și hafniul se obțin tot prin procedeul *Kroll* sau prin celelalte metode prezentate la titan. Oricare ar fi metoda utilizată, cele două metale se obțin împreună.

Cum utilizările lor impun metale pure, tehnica modernă folosește trei procedee pentru a le separa:

a) $ZrCl_4 + HfCl_4$ formează complecși suprinzător de stabili cu oxoclorura de fosfor, avînd următoarele compoziții:



$$(ZrCl_4)_3(POCl_3)_2 \text{ și } (HfCl_4)_3(POCl_3)_2.$$

Complexul cu hafniu are o temperatură de fierbere cu 5°C mai scăzută ca cel cu zirconiu și se separă prin distilare;

b) separarea cromatografică a dat rezultate încă mai bune. Se trec clorurile de Zr și Hf în soluție de metanol anhidru peste o coloană de gel de siliciu; eluarea se face cu ajutorul unei soluții metanolice 1,971 n de HCl care eluează în mod preferențial zirconiul. Hafniul rămas pe coloană este extras apoi cu o soluție de H_2SO_4 7 n;

c) extracția lichid-lichid cu solvenți organici poate utiliza o soluție acidă de tiocianat de amoniu de compoziția:

NH_4SCN—3 m, $(NH_4)_2SO_4$ 2m, HCl 1,5 m dizolvate în ciclohexanonă.

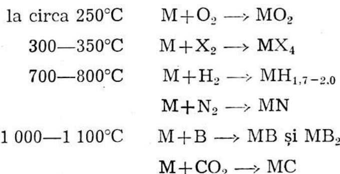
Factorul de separare între 10—30°C este de $\frac{Hf}{Zr} = 110$, ceea ce echivalează cu extracția hafniului.

20.4. UTILIZĂRI

Titanul reprezintă un material aproape ideal pentru aeronautică, datorită densității sale mici, rezistenței mecanice și chimice și ușurinței de a se alia. Aerospațialele de mare viteză ar fi fost de neconceput fără titan. Utilizări de mare extindere sînt reprezentate de oțelurile inox cu titan (aparatură chimică), cu zirconiu (blindaje), cu hafniu (aparate de vid avansat). Zirconiul pur lipsit de hafniu se întrebuințează în construcția reactorilor nucleari (slabă secțiune eficace pentru neutroni), iar hafniul și aliajele sale în turboreactoare și tuburi electronice.

20.5. REACȚII ALE ELEMENTELOR

Cele trei metale, inerte la temperatura ordinară, devin foarte reactive la încălzire foarte puternică, astfel:



la circa 250°C	$M+O_2 \longrightarrow MO_2$
300—350°C	$M+X_2 \longrightarrow MX_4$
700—800°C	$M+H_2 \longrightarrow MH_{1,7-2,0}$
	$M+N_2 \longrightarrow MN$
1 000—1 100°C	$M+B \longrightarrow MB$ și MB_2
	$M+CO_2 \longrightarrow MC$

Borurile, nitrurile, carburile care se formează prin aceste reacții sînt interstițiale, foarte stabile, dure, refractare.

Stări de oxidare. Pentru toate cele trei metale este caracteristică starea de oxidare +4, deci tetravalența care conduce la stereochimii tetraedrice sau octaedrice. În tabelul 20.2 se prezintă stările de oxidare și stereochimia compușilor Ti, Zr, Hf. Zirconiul (IV), respectiv hafniul (IV) există în compuși cu simetrie tetraedrică $ZrCl_4$, $HfCl_4$ sau în $Li_2[ZrCl_6]$ octaedrică.

În stări de oxidare inferioare II sau III, titanul formează combinații ionice, el existînd sub formă de Ti^{2+} sau Ti^{3+} și aceasta este o regulă generală pentru toate grupele tranziționale. *Stările de oxidare inferioare dau compuși ionici, iar cele superioare compuși covalenți sau complecși.*

Valența + 1 nu a fost încă pusă în evidență pînă acum decît incert, în ZrCl, HfCl, dar se cunosc compuși de titan zero Ti(0) cum ar fi *tris*-dipiridiltitanul — Ti $(dipy)_3$ sau similari la zirconiu.

Nici unul din aceste trei metale nu formează derivați carbonili, ori aceștia sînt, în general, exemple pentru starea de oxidare zero la metalele de tranziție.

Tabelul 20.2

Stări de oxidare și stereochimia compușilor Ti, Zr, Hf

Stare de oxidare	Număr de coordinare	Geometrie	Exemple
Ti^0	6	Octaedric	$Ti(dipy)_3$
Ti^{II}, Zr^{II}, d^2	4	Tetraedric deformat	$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(CO)_2$
Ti^{III}, Zr^{III} Hf^{III}, d^1	6*	Octaedric	$[TiF_6]^{3-}$, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ $TiCl_3 \cdot 3THF$, $ZrCl_3$, HfJ_3
Ti^{IV}, Zr^{IV} Hf^{IV}, d^0	4	Tetraedric deformat	$((\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$
	6*	Octaedric	$[TiF_6]^{2-}$, $Ti(acac)_2Cl_2$ TiO_2, $Li_2[ZrF_6]$, $[ZrCl_6]^{2-}$

* coordinație foarte des întîlnită.

Tabelul 20.3

Halogenuri de titan, zirconiu, hafniu

Stare de oxidare	Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
1	2	3	4	5
+2	$TiCl_2$	$TiCl_4 + Ti \xrightarrow{t^\circ} 2TiCl_2$		
+3	TiF_3	$TiH_{1-2} + HF \rightarrow TiF_3$	Solid albastru, f. stabil chiar în prezența H_2SO_4 conc.	
+3	$TiCl_3$	$TiCl_4 + H_2$ exces $\xrightarrow{650^\circ} TiCl_3$ vap.	Solid violet	
		$Ti(III) + Zn \xrightarrow{\text{soluție}}$ $\rightarrow [Ti(OH_2)_6]^{3+}$	Există în soluții diluate de $HClO_4$, H_2SO_4 sau HCl	În sol. HCl conc. există $[Ti(H_2O)_5Cl]^{2-}$
+3	ZrX_3			Cu apă → compuși tetravalenți, în sol. apoasă nu există Zr^{3+}
+4	TiF_4	$TiCl_4 + HF$ anhidru → $\rightarrow TiF_4$	Solid, alb, higroscopic, structură necunoscută încă	$TiF_4 + 2KF \rightarrow K_2[TiF_6]$ $[TiF_6]^{2-} + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow [TiOF_4]^{2-}$
	$TiCl_4$	Ilmenit, rutil $+ Cl_2 + C \xrightarrow{900^\circ}$ $\rightarrow TiCl_4$ (Kroll) purificare prin distilare	Lichid incolor, miros dezagreabil, fumegă datorită hidrolizei, $T_f = 136°C$	$TiCl_4 + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow [TiCl_5H_2O]$ $TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow$ $\rightarrow TiO_2 + 4HCl$ $TiCl_4 + 2HCl_{conc} \rightarrow$ $\rightarrow [TiCl_6]^{2-}$ $TiCl_4 + NH_4Cl \rightarrow$ în HCl conc. $\rightarrow (NH_4)[TiCl_6]$
	$TiBr_4$ TiI_4	Asemănătoare $TiCl_4$	Solide, izomorfe cu SiI_4 și SnI_4, rețele moleculare	
	ZrF_4	$Zr + F_2 \rightarrow ZrF_4$ $ZrCl_4 + HF \xrightarrow[\text{anhidr.}]{} ZrF_4$	Solid, alb, monoclinic, insol. H_2O, $\rho = 4,6$	Cu KF → $H_2[ZrF_6]$ care nu conține ioni $[ZrF_6]^{2-}$ ci unități ZrF_6 și ioni F^-; solubil în apă caldă, insolubil în apă rece.

1	2	3	4	5
	$ZrCl_4$ $HfCl_4$	Zircon Badeleyt $+Cl_2+C \xrightarrow[\text{(Kroll)}]{} \xrightarrow{} ZrCl_4$ $HfCl_4$	Solide, $ZrCl_4$ vapori este monomer tetraedric; $ZrCl_4$ solid format din lanțuri de octaedri de ZrO_6 Atomii de clor formează împachetare maximă cu simetrie cubică.	$ZrCl_4+H_2O \rightarrow ZrOCl_2+$ $+HfCl_4+2HCl$ $ZrCl_4+2KCl \rightarrow$ $\rightarrow K_2[(ZrCl_6)]$ instabil, se descompune.

20.6. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Hidruri. Ti, Zr, Hf formează ușor hidruri în prezență de hidrogen cu o compoziție nestoichiometrică MH_x, unde x=1,5—1,75.

Ele sînt gri-negre cu aspect metalic, bune conducătoare de electricitate. Sînt utilizate în chimia organică de sinteză drept catalizatori de hidrogenare. Hidrura de titan și fer se utilizează experimental în automobile drept sursă de hidrogen.

Halogenuri. În tabelul 20.3 sînt prezentate principalele halogenuri. Cea mai importantă halogenură a titanului este $TiCl_4$, obținută industrial prin procedeul *Kroll*. Este incoloră, lichidă, miros dezagreabil și fumegă abundent în aer din cauza hidrolizei instantanee:



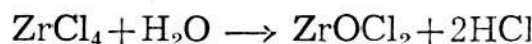
$$TiCl_4+2H_2O \longrightarrow TiO_2+4HCl$$

În prezența de HCl sau cu puțină apă, hidroliza decurge cu formarea de aquoioni: $[TiCl_5(H_2O)]^-$ și $[TiCl_6]^{2-}$; o dovadă în acest sens este formarea hexaclorotitanatului de amoniu, cînd se adaugă NH_4Cl unei soluții $TiCl_4$ în HCl conc., la 0°C:



$$TiCl_4+2HCl+NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2[TiCl_6]+2HCl$$

Tetraclorurile de zirconiu și hafniu sînt solide. Ele hidrolizează altfel decît $TiCl_4$, obținîndu-se oxocloruri:



$$ZrCl_4+H_2O \longrightarrow ZrOCl_2+2HCl$$

În fază de vapori, $ZnCl_4$ este monomeră și tetraedrică. Structura în stare solidă constă din lanțuri în zig-zag formate din unități $ZrCl_6$-octaedrice, în care atomii de clor formează o împachetare cubică de densitate maximă (fig. 20.1).

Halogenurile se comportă ca acizi *Lewis*, cu eteri, mai ales cu THF formează aducți, iar cu ioni X^- dau complecși cu formule TiX_4L sau

TiX_4L_2, solizi, cristalini, solubili în solvent organic. Cu donori ca R_3P sau R_3As se formează aducți insolubili, octaedrici, mai rar cu $NC=8$ (cei cu agenți chelatizanți cu atomi donori P sau As). Oxodiclorura de zirconiu cristalizează cu $8H_2O$ de structură tetragonală avînd ioni polimeri $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$.

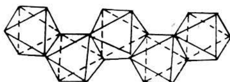
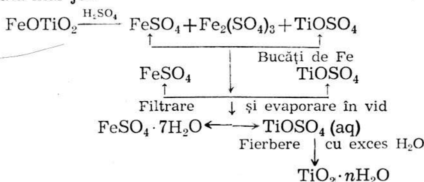


Fig. 20.1. Structura cristalelor de $ZrCl_4$.

Se obține, de asemenea, $K_2[ZrCl_6]$ ca la titan, dar acest compus este foarte instabil și se descompune.

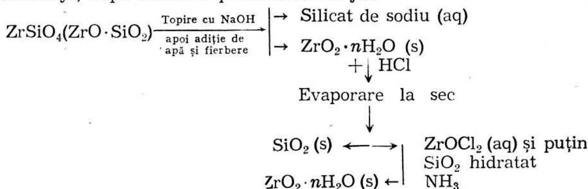
Oxizi și oxocompuși. Foarte importanți sînt dioxizii și în mod special TiO_2 și ZrO_2, care se găsesc în natură ca minerale, dar sînt, de asemenea, sintetizați industrial din cauza multiplelor lor utilizări ca pigmenți albi (tabelul 20.4). Plecîndu-se de la ilmenită cu H_2SO_4, se utilizează schema prezentată mai jos.



Fabricarea TiO_2 hidratat plecînd de la ilmenit. O metodă mai modernă pentru prepararea TiO_2 este oxidarea $TiCl_4$ în fază de vapori. Se trece un amestec de vapori $TiCl_4$ cu aer peste o flacără produsă prin combustia unei hidrocarburi în exces de oxigen.

Forma cristalină a TiO_2 este foarte importantă, deoarece numai anatasul și rutilul poț fi utilizați drept pigmenți. TiO_2 este alb la rece, dar devine galben la cald (asemănător este SnO_2), fotocromie datorită, se pare, defectelor de rețea cristalină.

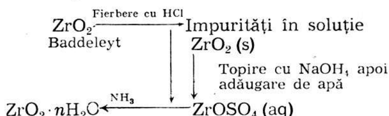
ZrO_2 se obține industrial fie plecînd de la mineralul zircon, fie de la baddeleyt, după schemele prezentate mai jos:



Oxizi și oxocompuși de Ti, Zr, Hf

Stare de oxidare	Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
1	2	3	4	5
+2	TiO	$TiO_2 + Ti \xrightarrow{t^\circ} TiO$	Galben auriu	$Ti^{2+} + H^+ \xrightarrow{\text{dizolv. în HCl}} Ti^{3+} + {}^1/_2H_2$
+3	Ti_2O_3	$TiO_2 + Ti \xrightarrow[\text{în } H_2 \text{ și } TiCl_4]{1\,000^\circ} T_2O_3$	Solid, violet rețea corindon T_t 1900°	
+3	TiIII-hidroxid	Soluții Ti(III)+MOH → pp gris	Negru extrem de reducător, greu de obținut în stare pură	
+4 +4 +4	TiO_2 ZrO_2 HfO_2	Vezi schema Vezi schema Vezi schema	Cristale albe insolubile în acizi, baze	
+4	$Ti(OH)_4$	Vezi $TiO_2 \cdot nH_2O$	Compuși cu formula $Ti(OH)_4$; nu au fost încă izolați	
+4	$TiO_2 \cdot nH_2O$	Ti(IV) soluții MOH NH_3 sau carbonați $\xrightarrow{\text{rece}} TiO_2 \cdot nH_2O$ (sau $Ti(OH)_4$ „hidroxid de titan"). Hidroliză $TiCl_4$	pp. gelatinos	Încălzit f. lent se umflă brusc din cauza cristaliz. (verificat cu raze X).
+4	Acid b-titanic	$TiO(SO_4) + H_2O \xrightarrow{\text{fierbere}} TiO_2 \cdot nH_2O$	Insolubil în acizi; se dizolvă doar în H_2SO_4 fierbinte	Calcinat → TiO_2
+4	$ZrO_2 \cdot nH_2O$	Hidroliza Zr(IV) la rece	pp. alb, gelatinos, solubil	Comportare ca a $TiO_2 \cdot nH_2O$ la încălzire.

Fabricarea ZrO_2 hidratat din zircon



În ambele procedee adăugarea de NH_3 unei soluții de Zr(IV), la fel ca și la Ti(IV) sau Hf(IV), conduce la precipitarea oxizilor hidratați cu formula $ZrO_2 \cdot nH_2O$, gelatinoși, care sînt solubili în acizi. Separați și încălziți (calcinați) furnizează dioxizii insolubili, la fel ca în cazul Al_2O_3 sau Cr_2O_3.

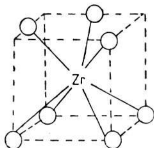


Fig. 20.2. Structura ZrO_2.

ZrO_2 monoclinic (baddeleyt) este izomorf cu HfO_2 și posedă o structură în care atomii de metal sînt coordinați cu 7 atomi oxigen (fig. 20.2).

ZrO_2 este utilizat ca refractar T_t=2 700°C, ca pigment pentru emailuri albe sau la obținerea zirconiului metalic.

Titanați, zirconați. Tratarea $TiO_2 \cdot nH_2O$ cu baze concentrate conduce la produși hidratați M_2^I TiO_3 sau M_2^I $Ti_2O_5 \cdot nH_2O$. Anhidri, se prepară prin topirea TiO_2 cu carbonați alcalini (M_4^I TiO_4 — ortotitanați și parțial M_2^I TiO_3 — metatitanați).

Titanații nu conțin ioni TiO_4^{2-} ci au structuri de oxizi micști tip ilmenit, perowskit sau spinel. Spre exemplu ilmenitul — $FeTiO_3(FeO \cdot TiO_2)$ și perowskitul — $CaTiO_3(CaO \cdot TiO_2)$ posedă următoarele structuri:

— Ilmenitul are ca formulă ABO_3, unde valoarea A+B=6, dar nu 3+3 și un aranjament hexagonal cu fețe centrate de ioni O^{2-}; în trei poziții ale octaedrilor se găsesc ioni de Fe^{2+} și în alte trei poziții ionii Ti^{4+}. O structură asemănătoare o posedă $MgTiO_3$, $CoTiO_3$ și $NiTiO_3$.

— Perowskitul — $CaTiO_3$ are structură cubică care se obține atunci cînd un cation este mai mare ca celălalt, exemple $BaTiO_3$ sau $SrTiO_3$. Compoziția lor este tot ABO_3 cu A+B=6. Se cunosc și compuși cu A+ +B=3+3 (la GaO_3; $YAlO_3$), A+B=1+5 ($NaNbO_3$; $KNbO_3$) A+B=3 ($KMgF_3$, $KNiF_3$, $KZnF_3$). Toți acești compuși au structura perowskitului. Titanatul de bariu — $BaTiO_3$ prezintă 4 forme cristaline: hexagonal, tetragonal, ortorombic și trigonal. Forma tetragonală obținută industrial prin încălzirea $BaCl_2$ împreună cu TiO_2, măcinat apoi și calcinat ca un material ceramic, are greutatea specifică 6 g/cm³ și o constantă dielectrică foarte mare. Se utilizează pentru fabricarea condensatoarelor de mare capacitate, ca traductor (pentru a transforma energia electrică în energie mecanică), în aparatele de ultrasunete și în electrofonie.

Cîtiva alți „titanați" ca Zn_2TiO_4, Mg_2TiO_4 sau Co_2TiO_4 au structuri de spinel. Se obțin încălzind TiO_2 cu oxizii metalului. Un titanat deosebit este și $Mn_2Ti_2O_4$, unde titanul este trivalent și se obține prin încălzirea MnO_2 cu TiO_2, la 1 400°C. Un adevărat titanat este însă Ba_2TiO_4 (titanatul de bariu), unde titanul este coordinat tetraedric de oxigen și posedă unități TiO_4.

Numeroşi oxizi de zirconiu, micşti sau complecşi, se formează prin încălzirea energică a oxizilor metalici sau a nitraţilor în prezenţa de ZrO_2. Structura perowskitului o are $CaZrO_3$, însă se cunosc mulţi complecşi $M^{II}_2ZrO_4$ cu structură de spinel.

Titanitul sau Sfenul este un mineral monoclinic cu compoziţia $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$, care nu este un disilicat ci un monosilicat $Ca(Ti^{IV}Fe^{III})(O, OH)[SiO_4]$. Compusul $CaO \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2$ este izomorf cu sfenul şi se formulează corect $CaZrO[SiO_4]$.

20.10. CHIMIA ÎN SOLUŢII APOASE

Existenţa unor specii ionice în soluţiile apoase este încă disputată. În complecşii de Ti(III) există ionul $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ de culoare violet-bleu. Aceşti ioni apar în soluţie cînd se dizolvă alaunul de fer şi titan: Fe, $Ti(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Ionii Ti^{4+} nu există singuri în soluţii apoase dar şi specii oxo cum ar fi ionii TiO^{2+}, ZrO^{2+} sau HfO^{2+} (titanil, zirconil, hafnil) care se pare că se obţin la hidroliza compuşilor şi sînt coordinaţi octaedric, au existenţa în soluţii ce nu este acceptată unanim, deşi grupările ca atare se reprezintă în compuşi de forma $TiO \cdot SO_4 \cdot H_2O$; $ZrO \cdot (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $ZrO \cdot CrO_4$ sau încă $HfO \cdot F_2$.

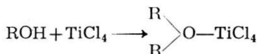
Soluţiile apoase de perclorat de titan (IV) conţin ioni $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$, probabil octaedrici.

În soluţii apoase de Zr (IV) apar ioni polimeri ca $[Zr(OH)_8(H_2O)_6]^{8+}$ în soluţiile concentrate de cloruri de zirconiu precum şi de ioni similari de hafniu.

O importantă reacţie dată de soluţiile acide de titan cu apa oxigenată este formarea unei coloraţii intense galben-portocaliu, reacţie utilizată mult în chimia analitică pentru a determina atît titanul prin dozaj colorimetric cît şi apa oxigenată. Speciile colorate sînt distruse de ionii de fluorură F^- şi par să fie de peroxotitanil-TiO_2^{2+} hidrataţi, deoarece s-au putut izola peroxocomplecşii de compoziţie $K_2TiO_2(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ şi $(NH_4)_3TiO_2F_5$.

20.11. COMPUŞI COMPLECŞI ŞI ORGANO-METALICI

Toate trei metalele au mare tendinţă de a forma combinaţii complexe. Tetraclorurile şi tetrafluorurile de Ti şi Zr se comportă ca acizi *Lewis*, dînd complecşi de adiţie cu alcooli, eteri, sau compuşi carboxilici:



$$ROH + TiCl_4 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>O—TiCl_4$$

Cu fosfinele, $TiCl_4$ dă compuși roșu închis, $TiCl \cdot 2PPh$ și $TiCl_4 \cdot 2PEt_3$. Cu acetil acetona și cu pirocatechina formează chelați.

Diclorura de *bis* (pentadienil) titan $(\pi—C_5H_5)_2TiCl_2$ roșie închisă, diamagnetică, constituită din tetraedri distorsionați se prepară tratînd $TiCl_4$ cu NaC_5H_5, în tetrahidrofuran. Se utilizează drept catalizator la polimerizarea alchenelor sau pentru a prepara alți compuși după reacțiile din fig. 20.3.

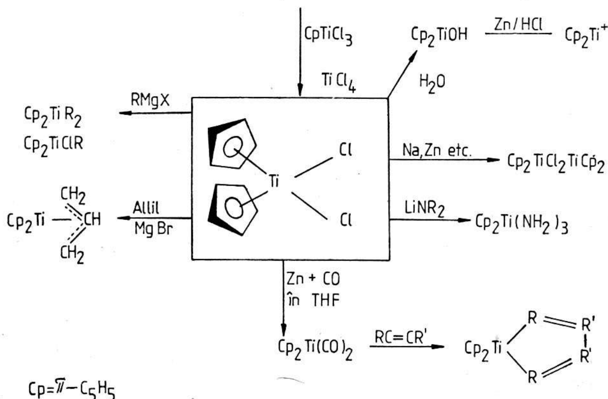
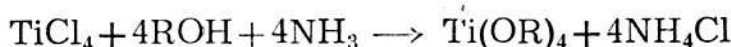


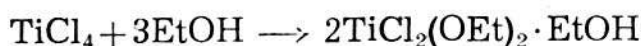
Fig. 20.3. Reacții ale $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$.

Se cunosc, de asemenea, și fluorurile, bromurile și iodurile de *bis* (ciclopentadienil) ale Ti, Zr, Hf.

Alcoxizii sînt compuși larg studiați în ultimul timp, $TiCl_4$ reacționează cu multialcoolii:



$$TiCl_4 + 4ROH + 4NH_3 \longrightarrow Ti(OR)_4 + 4NH_4Cl$$



$$TiCl_4 + 3EtOH \longrightarrow 2TiCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$$

Alcoxizii de titan lichizi sau solizi pot fi distilați sau sublimați, sînt solubili în benzen. Hidrolizează ușor cu apa.

Capitolul 21

GRUPA V B. VANADIU, NIOBIU, TANTAL

21.1. CARACTERISTICI GENERALE

Aceste elemente prezintă toate caracteristicile metalelor tranziționale. Vanadiul se detașează ca proprietăți, în timp ce Nb și Ta sînt foarte asemănătoare, consecință a contracției lantanidelor. Prezintă toate stările de oxidare de la +2 la +5, vanadiul detașîndu-se prin varietatea compușilor chiar în stări de oxidare —1, 0 și +1.

Compușii V, Nb și Ta în stări inferioare de oxidare au caractere metalice și dau cationi puternic reducători. Stabilitatea cationilor +2 scade de la V la Ta. În stările superioare de oxidare formează combinații covalente.

În tabelul 21.1 se prezintă cîteva proprietăți atomice și fizice ale V, Nb și Ta. Razele metalice identice ale Nb și Ta explică extraordinara asemănare a acestor metale, ca și dificultatea separării lor.

Tabelul 21.1

Proprietăți atomice și fizice ale V, Nb, Ta

Proprietate \ Element	V	Nb	Ta
Proprietăți atomice			
Număr atomic, Z	23	41	73
Configurație electronică	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$5d^3 6s^2$
Raza metalică, pm	134	146	146
Raza ionică, M^{4+}, pm	64	—	—
Raza ionică, M^{5+}, pm	56	70	73
Energie de ionizare, I_I [eV]	6,74	6,77	7,0
Proprietăți fizice			
Densitate, g/cm³	6,1	8,4	16,6
Volum atomic	8,3	10,8	10,9
T_{topire}, °C	1860	2410	2850
$T_{fierbere}$, °C	3400	3300	4100
Potențial redox, $E°$ M^{4+}/M [V]	—	—	—
Potențial redox, $E°$ M^{5+}/M [V]	1,5	0,6	0,7
Abundență, %	0,02	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$

Potențialele redox negative indică o reacție activă cu apa și cu aerul, dar aceste valori trebuie utilizate cu prudență, deoarece cele trei metale sînt ușor pasivate și realizarea de electrozi reversibili este dificilă.

Metalele sînt agenți reducători energici mai ales la cald. Gradul de oxidare maximal este +5, iar asemănările lor cu elementele grupei V, A, P, As, Sb insignifiante.

Compușii de V(V) sînt oxidanți, în timp ce cei de Nb(V) și Ta(V) sînt stabili. De exemplu H_2 în stare născîndă reduce V(V) în V^{2+}, Nb(V) la Nb^{3+}, dar nu reduce deloc Ta(V).

Proprietățile bazice ale oxizilor cresc de la vanadiu la tantal și pentru același metal ele descresc de la compuși divalenți (bazici) la cei pentavalenți (acizi).

Chimia speciilor de vanadiu (IV) este dominată de formarea oxo-speciilor VO^{2+}.

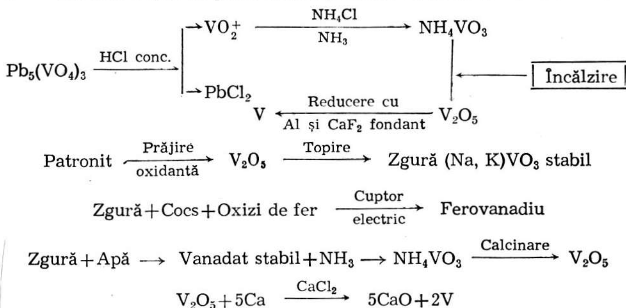
21.2. STARE NATURALĂ

Se cunosc peste 50 minerale care conțin vanadiu dar numai *patronitul* — o sulfură complexă de vanadiu, nichel cu SiO_2 și Al_2O_3, *vanadinitul* (izomorfă cu apatitul — $Pb_5(VO_4)_3Cl$ sau $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ și *carnotitul* — $K(UO_2)VO_4 \cdot 3/2H_2O$ sînt utilizate pentru obținerea vanadiului.

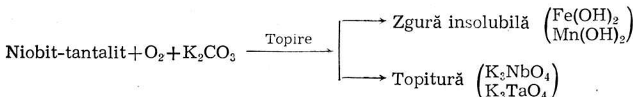
Niobiul și tantalul se găsesc împreună în natură sub formă de oxo-săruri de fer și mangan (FeMn) $(Nb, TaO_3)_2$ care se numesc *niobit* sau *columbit,* atunci cînd predomină niobiul și *tantalit,* atunci cînd tantalul se găsește predominant față de niobiu.

21.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

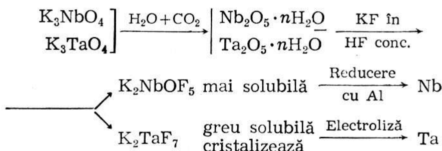
Vanadiul impur se poate obține plecîndu-se de la vanadinit:



Metalul foarte pur se obține în mici cantități prin metoda *Van Arkel-de Boer,* utilizîndu-se VI_2.



Masa topită se răcește, se macină, apoi se tratează pe cale hidrometalurgică cu apă și CO_2.



Extracția cu solvenți organici se utilizează de asemenea cu succes pentru separarea niobiului de tantal, deoarece niobiul este extras aproape cantitativ dintr-o soluție clorhidrică cu metil-dietil-amină în soluție de xilen, în timp ce tantalul rămîne în fază apoasă acidă.

Și cromatografia pe pastă de celuloză a fost utilizată pentru a separa fluorurile de Nb și Ta, ținînd cont de fapt că tantalul este solubil în metil-etil-cetonă în prezența de HF 40%.

21.4. REACȚII ALE ELEMENTELOR

Vanadiul metalic, dar mai ales niobiul și tantalul, se numără printre cele mai rezistente metale cunoscute față de atacul agenților chimici. La temperatura ordinară metalele nu sînt atacate de apă, aer, alcooli, halogeni, acizi neoxidanți cu excepția HF. Creșterea temperaturii facilitează mult reacțiile și cele trei metale devin reactive. Astfel, cu O_2 formează pentaoxizii, cu nemetalele ca N_2, P_4, C sau cu As, Si, B se obțin prin încălzire compușii binari corespunzători, de obicei interstițiali, iar sulfurile și seleniurile sînt aproape întotdeauna nestoechiometrice.

Halogenii atacă vanadiul la temperaturi ridicate formînd — funcție de polarizabilitatea lor — VF_5 (300°C), VCl_4 (500°C), VBr_3 (150°C), iar pentahalogenurile de Nb și Ta se realizează prin reacție directă. Toate trei metalele sînt dizolvate de alcalii topite și trecute în vanadați, niobați sau tantalați cu degajare de hidrogen. Coroziunea acidă chiar sub formă de acizi neoxidanți concentrați și calzi nu le atacă deloc. Atacul cu HF decurge bine însă, dacă este efectuat în prezența de fluoruri alcaline, deoarece se formează astfel fluorocomplecși foarte stabili.

21.5. UTILIZĂRI

Cele trei metale au foarte multă căutare în metalurgia oțelurilor, deoarece în afara sporirii durității, ele contribuie la afinarea structurii și granulometriei (în special vanadiul). De aceea, oțelurile cu vanadiu sînt folosite la scule, supape, resorturi, cele cu niobiu la avioane supersonice și rachete (datorită și termorezistenței lor ridicate), iar cele cu tantal în instrumente chirurgicale. Față de tantal organismul manifestă cea mai slabă acțiune de respingere, de aceea acest element este frecvent utilizat în ortopedie.

21.6. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Vanadiul pur sau aproape pur se aseamănă cu titanul, este alb gri și rezistent la coroziune. În formă metalică masivă (nu pulbere) nu este atacat de aer, apă, alcooli, acizi neoxidanți, cu excepția HF. Se dizolvă însă în acizi oxidanți, HNO_3, H_2SO_4 conc. și fierbinte și în apă regală. Nb și Ta sînt extrem de rezistente la coroziune acidă; numai un amestec de HNO_3 și HF la cald îi poate dizolva. Chiar amestecul de alcalii topiți îi atacă foarte lent. Nb și Ta se numără printre cele mai rezistente metale cunoscute. Sînt active la temperatură ridicată față de oxigen, cu obținerea pentaoxizilor, față de azot cînd se formează nitrurile și față de hidroxizi alcalini topiți, formîndu-se vanadați, degajîndu-se hidrogen.

21.7. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Stările de oxidare și principalele combinații pentru fiecare stare de oxidare sînt prezentate în tabelul 21.2. Foarte adesea oxocompușii de V, Nb, Ta(V) sînt de compoziții foarte variate, căci aceste metale posedă ușurința de a forma poliacizi sau polisăruri, fie polimerizîndu-se cu ei înșiși, fie cu alți compuși. Pentru Nb și Ta nu se cunoaște starea de oxidare +2, dar +1 este semnalată în tridipiridil $[Nb(dipy)_3]^+$ obținută sub formă de cristale violete, reducînd $NbCl_5$ cu litiu metalic în mediu de tetrahidrofuran, în prezență de dipiridil.

În soluțiile apoase se cunoaște o chimie avansată a vanadiului. În tabelul 21.3 se prezintă principalele specii ionice din soluții, culorile lor caracteristice și potențialele redox de transformare a unora în altele.

Hidruri. Vanadiul absoarbe hidrogenul la temperaturi joase formînd hidruri interstițiale, nestoechiometrice, care sînt soluții solide de H_2 în vanadiu. Compoziția variază pînă la $VH_{1,80}$. La $T > 300°C$ absorbția H_2 are loc repede. În hidrurile obținute se constată prezența mai multor faze, fiecare cu o compoziție deosebită. Hidrurile de vanadiu sînt greu infla-

Stări de oxidare și stereochimia V, Nb și Ta

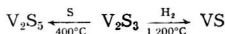
Stare de oxidare	Nr. coord.	Geometrie	Exemple
V^{-1}, Nb^{-1}, Ta^{-1}	6	Octaedric	$[Nb(CO)_6]^-$, $K_2[V(CN)_5NO]$
V^0	6	Octaedric	$V(CO)_6$, $V(dipy)_3$, $V[C_2H_4(PMe_2)_2]_3$
	7	?	$V(CO)_6$ AU P Ph_3
V^I	6	Octaedric	$[V(dipy)_3]^+$
		Tetragonal bipiramidal	$\pi^5—C_5H_5V(CO)_4$
Nb^I, Ta^I	3	Plan	$V[N(SiMe_3)_2]_3$
	7	Complex π	$\pi^5—C_5H_5M(CO)_4$
Nb^{II}, V^{II} d^3	6	Octaedric	$[V(H_2O)_6]^{2+}$; $[V(CN)_6]^{4-}$, NbO
V^{III} d^2	4	Tetraedric	$[V\ Cl_4]^-$
	5	Trigonal bipiramidal	$VCl_3(NMe_3)_2$
	6M	Octaedric	$[V(NH_3)_6]^{3+}$, $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$, VF_3
V^{IV} d^1	4	Tetraedric	VCl_4, $M(NEt_2)_4$, $V(CH_2SiMe_3)_4$
Nb^{IV}, Ta^{IV} d^1	5	Tetragonal piramidal	$VO(acac)_2$
		?	$[VO(SCN)_4]^{2-}$, VCl_5^-
		Trigonal bipiramidal	$VOCl_2$-trans-$(NMe_3)_2$
	6M	Octaedric	VO_2 (rutil deformat), K_2MCl_6, MX_4
	8	Dodecaedric	MCl_4 (diars)$_2$
V^V d^0	4	Tetraedric	$VOCl_3$, $ScNbO_4$
Nb^V, Ta^V	5	Trigonal bipiramidal	$VF_5(g)$, $MCl_5(g)$
		Tetragonal piramidal	$CsVOF_4$
	6M	Octaedric	$VF_5(g)MF_6^-$ $NaMO_3$-perowskită, V_2O_5-puternic deformat
	7	Pentagonal bipiramidal	$VO(NO_3)_3CH_3CN$
	7		K_2NbF_7, K_2TaF_7, K_3NbOF_6
	8	Tetragonal antiprismă	Na_3TaF_9
	9	Complex π	$(\pi^5—C_5H_5)_2TaH_3$

M = număr de coordinație foarte frecvent.

mabile, toxice (la fel cu metalul). Se folosesc drept catalizatori pentru hidrogenarea stirenului și la aliaje.

Niobiul și tantalul formează hidruri interstițiale nestoechiometrice. Se obțin diferite faze de compoziții ce pot varia pînă la $MH_{0,8}$.

Sulfuri. Sulfura cea mai stabilă a vanadiului este trisulfura — V_2S_3 obținută prin reacția dintre V_2O_5 și CS_2. Ea se poate transforma în VS și V_2S_5



$$V_2S_5 \xleftarrow[400°C]{S} V_2S_3 \xrightarrow[1\,200°C]{H_2} VS$$

Tabelul 21.3

Compuși ai vanadiului în soluții apoase

Stare de oxidare a vanadiului	+2	+3	+4	+5
	V^{2+} ← Zn —	V^{3+}	← reducere cu T; 3+ sau Sn^{2+}, SO_2 — VO^{2+}	← Fe^{2+} — VO_3^-
Culoarea în soluție apoasă	$[V(H_2O)_6]^{2+}$ violet	$[V(H_2O)_6{}^{3+}$ verde	$[VO(H_2O)_5]^{2+}$ albastru	incolor
Potențial redox	—0,2 V	+0,3 V	+1,0 V	
Compuși caracteristici	VSO_4 $[V(CN)_6]^{4-}$	$V_2(SO_4)_3$ $[V(NH_3)_6]^{3+}$	$VOCl_2$ $VOSO_4$ $[VO(SCN)_4]^{2-}$	$NaVo_3$
Nomenclatură	Sulfat de vanadiu (II)	Sulfat de vanadiu (III)	Oxodiclorura de vanadiu IV	Meta-vanadat de sodiu

Unica sulfură a tantalului este TaS_2, albă ca și cea a niobiului-NbS_2, obținute prin încălzirea directă a celor două elemente.

Ionul thiovanadat este de culoare intensă ca MnO_4^-, datorită probabil unei absorbții cu transfer de sarcină, deoarece acest ion nu are obitali *d* parțial ocupați (ca MnO_4^-), care să-i confere absorbție în vizibil.

Oxizi-oxocompuși. Metalele prezintă mai mulți oxizi (tabelul 21.4). Cel mai important oxid al vanadiului este fără îndoială V_2O_5, predominant acid, dizolvîndu-se ușor în baze cu formarea ortovanadaților — $M_3^I VO_4$ incolori, care pot fi cristalizați plecîndu-se de la o soluție cu $pH=12$, sub formă de cristalohidrați de compoziție: $Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$, $K_3VO_4 \cdot 6H_2O$.

Denumirea de *vanadați* se acordă sărurilor provenite de la „acizii" vanadici (V) și ei reprezintă o clasă extraordinar de variată în ce privește compoziția și proprietățile compușilor. S-a amintit că V_2O_5 se dizolvă puțin în apă dînd soluții galbene slab acide. În soluție se pare că există acidul $H_6[V_{10}O_{28}]$, un acid condensat, un izopoliacid ce corespunde compoziției $5V_2O_5 \cdot 3H_2O$. În stare solidă există alți doi hidranți: $2V_2O_5 \cdot H_2O$ și $V_2O_5 \cdot H_2O$, încă neidentificați în soluție.

Procesul de policondensare a speciilor cu formare de izopoliacizi are loc în soluție apoasă și este dependent de *p*H.

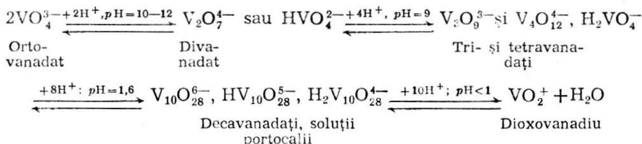
Oxizi și oxocompuși de V, Nb, Ta

Treaptă oxidare	Formula	Sinteza	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
1	2	3	4	5
+2	VO	$VOCl_3$ sau $V_2O_5 \xrightarrow{H_2,\ 1\,700^\circ} VO$	Negru, rețea NaCl, nestoechiometric 45—55% O_2 și legături V—V	Solubil în acizi minerali
+2	$V(OH)_2$	Soluții V(II)+ +MOH → $V(OH)_2$	pp. brun extrem de ușor oxidabil. Nu a fost obținut pur	
+2	NbO	$Nb_2O_5 \xrightarrow{H_2,\ 1\,500^\circ} NbO$	Strălucire și conductibilitate metalică	
+3	V_2O_3	$V_2O_5 \xrightarrow{H_2,\ \text{încălzire}} V_2O_3$	Negru, nestoechiometric, rețea de corindon	Solubil în acizi cu formare de aquoioni (III) sau complecși $V_2O_3 + OH^- \rightarrow V_2O_3 \cdot nH_2O$ ușor oxidabil în aer
+3	$V(OH)_3$	Soluții V(III)+ MOH $\xrightarrow{\text{sau } NH_3}$ $V(OH)_3$	pp. verde	
+4	VO_2	$V_2O_5 \xrightarrow{SO_2\ \text{încălzire}} VO_2$ V_2O_5 topire cu acid oxalic → VO_2	Albastru, negru, struct. rutil	Amfoter, ușor solubil în baze sau acizi VO_2+ +MOH $\xrightarrow{conc.}$ VO_4^{4-} probabil polimeri VO_2+MOH dil → → $M^I_2V_4O_9 \cdot 7H_2O$ $VO_2 + M^{II}O \rightarrow$ $M^{II}VO_3$ și $M^{II}VO_4$ M^{II}=Ca, Sr, Ba structuri necunoscute.
+4	NbO_2	$Nb_2O_5 \xrightarrow{H_2,\ 1\,000^\circ C} NbO_2$	Negru-brun, insolubil în H_2O și acizi	$NbO_2 \xrightarrow[\text{la roșu}]{\text{aer}} Nb_2O_5$
+5	V_2Cl_5	$2NH_4VO_3 \xrightarrow{t^\circ} V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$	Cristale rombice portocalii, aspect metalic, toxic	V_2O_5+HCl → V(IV)+ +Cl_2 V_2O_5+NaOH $\xrightarrow{pH>6,5}$ → Na_3VO_4

1	2	3	4	5
		$NH_4VO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{dil.}$ V_2O_5	Roșu, cărămiziu	$V_2O_5 + H_2O$ slab solubil $H_6[V_{10}O_{28}]$ soluție galbenă ușor solubil în baze
+5	Nb_2O_5	$Nb + O_2 \xrightarrow[exces\,O_2]{cald} Nb_2O_5$		
		{Sulfuri, carburi, nitruri} $\xrightarrow[cu\ O_2]{la\ roșu} Nb_2O_5$	Pulbere albă insol. H_2O $\rho = 4{,}46$ $T_t = 1460°$	Caracterul acid predomină dar reacționează și cu $KHSO_4$ topit. $Nb_2O_5 + 3Na_2CO_3 \rightarrow$ $\rightarrow 2Na_3NbO_4 + 3CO_2$ Topitura de Na_3NbO_4 dizolvată în apă → → $NaNbO_3$ pp. incolor, cristale fine, insol. H_2O rece. Structură perowskit. $NaNbO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow Na_2O_5 \cdot nH_2O$ pp. alb coloid, solubil în acizi și baze
+5	Ta_2O_5	$Ta + O_2 \xrightarrow{roșu} Ta_2O_5$ (pur) $2K_2TaF_7 + 2H_2SO_4 +$ $+ 5H_2O \rightarrow Ta_2O_5 +$ $+ 2K_2SO_4 + 14HF$ imp. încălz. Ta_2O_5	Pulbere albă, insol. H_2O și acizi. Se diz. în HF, dimorf. α — Ta_2O_5 rombic >1320° β — Ta_2O_5 tetragonal	$Ta_2O_5 + Cl \xrightarrow{1\,000°}$ $\rightarrow TaCl_5$ $Ta_2O_5 \xrightarrow{încălz.}$ $O_2 + TaO_2 + TaO$ $Ta_2O_5 + 3NaCO_3 \xrightarrow{lent}$ $\rightarrow Na_3TaO_4 + CO_2$ $Na_3TaO_2 + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow NaTaO_3$ (metatantalat similar metaniobatului)
+5	„Acid tantalic“	$NaTaO_3$ în sol. apoasă $\rightarrow [Ta_5O_{16}]^{7-}$	„Acidul“ este nesigur. Ionul $[Ta_5O_{16}]^{7-}$ există	$[Ta_5O_{16}]^{7-} + KOH \rightarrow$ → tantalat de potasiu, cristale hexagonale insolubile cu $K_2O : Ta_2O_5$ 7 : 8 dar și 8 : 6
		$7K_2O \cdot 5Ta_2O_5$ } sau $8K_2O \cdot 6Ta_2O_5$ } $+ H^+$ „acid tantalic“ $+ \xrightarrow{pH<6}$	pp. gelatinos	Precipitarea este împiedicată de acizi complexanți ca: ac. arsenic, arsenios, citric, tartric etc.

Soluțiile de V_2O_5 în NaOH sînt incolore. Dacă se adaugă un acid, la $pH=6{,}5$ soluția devine portocalie și la $pH=2$ se formează un precipitat brun care se dizolvă în exces de acid, cu formarea ionilor de dioxovanadiu VO_2^+ .

Aceste reacții au fost mult studiate (*K. F. Jahr*, 1959/60, *M. T. Pope* și *W. P. Griffith*, 1968/69) și se pare că cele mai verosimile concluzii sînt următoarele:



Plecînd de la soluțiile portocalii se obțin cristale mari, foarte frumoase, a căror compoziție a fost stabilită prin studii cu raze X: $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$; $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$.

Dacă soluțiile portocalii sînt încălzite, vanadații mai puțin solubili precipită; aceștia sînt penta- și trivanadații: $K_3V_5O_{14}$, KV_3O_8 dar și $Na_4V_2O_7 \cdot 12H_2O$ și KVO_3. Tetravanadații în soluție — $V_4O_{12}^{4-}$ sînt ciclici, la fel ca tetrametafosfații. Din soluție se formează metavanadați solizi — KVO_3 sau $NaVO_3$ — constituiți din tetraedri de VO_4^- uniți prin atomii de oxigen situați în vîrfuri. Studiile cu raze X arată că aceeași structură o posedă V_2O_5. Speciile în soluție au structuri diferite de cele din cristale.

Speciile polimere, izopoliacizi sau izopolisărurile sînt cunoscute nu numai pentru vanadiu, ci și pentru niobiu și tantal, dar sînt caracteristice pentru molibden și wolfram. Sărurile se obțin în stare pură conform ecuațiilor descrise, dacă se menține exact pH-ul și se așteaptă instalarea echilibrelor.

Decavanadații-$V_{10}O_{28}^{6-}$ sînt formați din octaedri VO_6 uniți în lanț. Dacă un octaedru este înlocuit cu un altul avînd un alt element în centru, se obțin *heteropoliacizi sau heteropolisăruri*.

Pentru vanadiu se cunoaște un manganovanadat $[Mn^{IV}V_{13}O_{39}]^{9-}$. Isopolianionii niobiului și tantalului pot fi obținuți prin topirea pentaoxizilor cu exces de carbonat sau de hidroxid alcalin, urmată de dizolvarea în apă. Soluțiile obținute sînt stabile la $pH>7$ pentru niobați și $pH>10$ pentru tantalați; la pH-uri inferioare se separă precipitatele gelatinoase, albe, de „acizi" niobic și tantalic, cu formula $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ și $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$, cu variații continui ale numărului de molecule de apă.

În soluții au putut fi identificate doar specii ionice avînd compoziția: $[H_xM_6O_{10}]^{8-X}$ unde $X=0$, 1, 2 și M=Nb sau Ta.

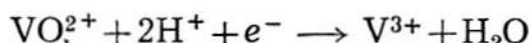
Ionii $[M_6O_{19}]^{8-}$ prezentați în cristale și, probabil, în soluții au o structură prezentată în figura 21.1.

Heteropoliniobații și heteropolitantalații nu sînt prea bine cunoscuți din punct de vedere al structurii și compoziției lor, dar pot fi ușor obținuți avînd Mo, W sau V etc. în molecula lor.

Combinațiile complexe ale V^{2+} cu amine se obțin prin tratarea sărurilor de vanadiu cu amoniac sau alchilamine. De exemplu a putut fi izolat $[V(en)_3Cl_2]H_2O$.

Ionul $[V(H_2O)_6]^{2+}$ este destul de inert din punct de vedere cinetic în soluții și, obținerea de complecși prin substituirea moleculelor de apă cu ioni de halogenură sau de pseudohalogenură are loc cu viteză mică, iar complecșii obținuți sînt slabi.

$[V(H_2O)_6]^{3+}$ se mai poate obține și prin reducerea chimică sau electrochimică a V(IV) sau V(V) în soluții, deoarece are un potențial redox destul de scăzut, astfel încît și oxigenul poate oxida:



$$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \longrightarrow V^{3+} + H_2O$$

$$E° = 0{,}36\ V$$

Dacă se amestecă soluții de V^{2+} cu cele de VO^{2+} se obțin ioni V^{3+}, iar ca un compus intermediar, brun, apare VOV^{4+} analog cu unitățile $CrOCr^{4+}$.

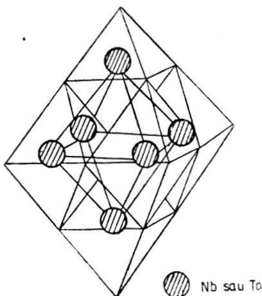


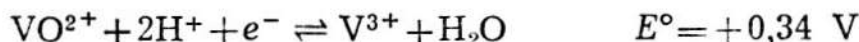
Fig. 21.1. Structura ionilor $[M_6O_{19}]^{8-}$, unde M=Nb sau Ta.

Vanadiul trivalent dă o serie de complecși, mai ales anionici: $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[V(CN)_6]^{3-}$ sau $[V(SCN)_6]^{3-}$, dar și neutri ca: $V[S_2P(OEt)_2]_3$.

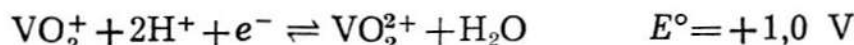
În general, complecșii de acest tip ca și $[V(H_2O)_6]^{3+}$ sînt octaedrici.

Ionul hexa-aquo-vanadat (III) este prezent și în alauni: $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, cristale albastru-violet stabile în aer, obținute prin electroliza NH_4VO_3 în H_2SO_4.

Starea de oxidare +4 este deosebit de stabilă în condiții obișnuite, deoarece V^{3+} se oxidează ușor în aer, iar V(V) se reduce foarte ușor la V(IV):



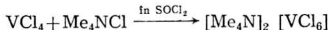
$$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O \qquad E° = +0{,}34\ V$$



$$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO_2^{2+} + H_2O \qquad E° = +1{,}0\ V$$

Ionul complex $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ albastru apare în multe săruri. Din soluții apoase se pot separa extrem de numeroase combinații albastre de compoziții diferite. În soluții bazice se formează ionul $VO(OH)_2$ galben. Compușii de oxovanadiu pot fi cu $NC=5$ (piramidă tetragonală) sau NC=6 (octaedrici), în funcție de ligand. Exemple tipice sînt: $[VO(dipy)_2Cl]^+$, $VO(acac)_2$ și $[VO(NCS)_4]^{2-}$.

Prin adiția liganzilor la VX_4 sau VOX_2 se prepară mulți complecși:



$$VCl_4 + Me_4NCl \xrightarrow{\text{în } SOCl_2} [Me_4N]_2\ [VCl_6]$$

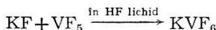


$$VCl_4 + {}_2PR_3 \longrightarrow VCl_4(PR_3)_2$$

Alcoolații de vanadiu se sintetizează similar cu cei de titan.

Complecșii V(V) conțin frecvent gruparea VO_2^+ care este angulară și legătura M=O are caracter de dublă legătură, cum ar fi ionii octaedrici *cis*-$[VO_2Cl_4]^{3-}$; *cis*-$[VO_2(EDTA)]^{3-}$ sau *cis*-$[VO_2(OX)_2]^{3-}$ cu spectre similare celui de VO_2^+ .

Se pot prepara complecși în medii neapoase, deoarece VF_5 este acid *Lewis:*

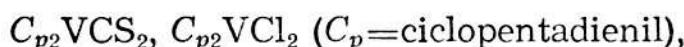


$$KF + VF_5 \xrightarrow{\text{în HF lichid}} KVF_6$$

Alte exemple de aducți sînt: $VOCl_3(NEt_3)_2$; $VOCl_3(MeCN)_2$ sau ioni VOF_4^- și $VOCl_4^-$ sau alcoolați $VO(OR)_2Cl$ obținuți prin solvoliza acestora.

Compuși element organici. Ca și la celelalte metale de tranziție, compușii comportînd legături π sînt mai numeroși decît cei ce conțin legături σ.

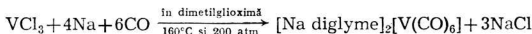
Compușii ciclopentanil sînt importanți și cunoscuți de la V(II), V(III) și V(IV). Cel mai simplu complex „sandwich“ $(C_5H_5)_2V$ este o moleculă verde-palid obținută prin tratarea VCl_3 cu ciclopentadienura de sodiu; este paramagnetic. În condiții oxidante el formează:



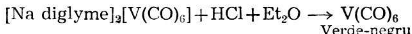
$$C_{p2}VCS_2,\ C_{p2}VCl_2\ (C_p\text{=ciclopentadienil}),$$

deci cu vanadiu IV și III. De asemenea, s-a preparat tribromura de *bis*-ciclopentadienil niobiu (V), π-$(C_5H_5)_2NbBr_3$, tratînd NaBr prin ciclopentadienura de sodiu.

Hexacarbonilul de vanadiu octaedric se obține din VCl_3:



$$VCl_3 + 4Na + 6CO \xrightarrow[\text{160°C și 200 atm}]{\text{în dimetilglioximă}} [\text{Na diglyme}]_2[V(CO)_6] + 3NaCl$$



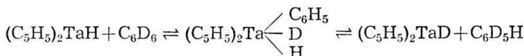
$$[\text{Na diglyme}]_2[V(CO)_6] + HCl + Et_2O \longrightarrow \underset{\text{Verde-negru}}{V(CO)_6}$$

$V(CO)_6$ este singurul carbonil paramagnetic și dă reacții de substituție caracteristice carbonililor, cum sînt cele cu difosfină sau cu trifenilfosfină (*A. Davison* și *J. E. Ellis*, 1971).

Alchili nestabili există și în soluții de halogenuri de vanadiu cu alchili de aluminiu. Acești alchili sînt utilizați în reacții *Ziegler-Natta* pentru copolimerizarea stirenului, butadienei și diclorpentadienei, la fabricarea cauciucurilor sintetice.

La niobiu și tantal doar compușii $(C_5H_5)_2MX_3$ și $(C_5H_5)M(CO)_4$ și respectiv derivații lor sînt importanți și mai bine cunoscuți.

Hidruri complexe de Ta și Nb, instabile, reprezintă catalizatori eficace pentru schimbul hidrogenului la aromate:

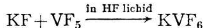


$$(C_5H_5)_2TaH + C_6D_6 \rightleftharpoons (C_5H_5)_2Ta\begin{cases} C_6H_5 \\ D \\ H \end{cases} \rightleftharpoons (C_5H_5)_2TaD + C_6D_5H$$

Complecșii V(V) conțin frecvent gruparea VO_2^+ care este angulară și legătură M=O are important caracter de dublă legătură, cum ar fi

ionii octaedrici *cis*-$[VO_2Cl_4]^{3-}$, *cis*-$[VO_2EDTA)]^{3-}$, sau *cis*-$[VO_2(OX)_2]^{3-}$ cu spectre similare celui de VO_2^+.

Se pot prepara complecși în medii neapoase, deoarece VF_5 este acid *Lewis:*



$$KF + VF_5 \xrightarrow{\text{în HF lichid}} KVF_6$$

Alte exemple de aducți sînt $VOCl_3(NEt_3)_2$, $VOCl_3(MeCN)_2$ sau ionii VOF_4^- și $VOCl_4^-$, sau alcoolații $VO(OR)_2Cl$ obținuți prin solvoliza acestora.

GRUPA VI B. CROM, MOLIBDEN, WOLFRAM (TUNGSTEN)

22.1. CARACTERISTICI GENERALE

Configurația electronică a acestor trei elemente prezentată împreună cu principalele proprietăți atomice și fizice în tabelul 22.1 este identică pentru Cr și Mo $(n-1)d^5ns^1$, în timp ce wolframul are $(n-1)d^4ns^2$.

Tabelul 22.1

Proprietăți atomice și fizice ale Cr, Mo, W

Element / Proprietate	Cr	Mo	W
Proprietăți atomice			
Configurație electronică	$[Ar]3d^54s^1$	$[Kr]4d^55s^1$	$[Xe]5d^46s^2$
Masa atomică	51,966	95,94	183,85
Electronegativitate (Pauling)	1,6	1,8	1,8
Potențial de ionizare, eV			
I	6,76	7,18	7,98
III	30,95	27,00	24,10
IV	213,40	168,50	144,40
Raza atomică, pm	127	139	139
Raza ionică, M^{3+} [pm]	64		
M^{4+}	55	68	68
M^{5+}	52	62	67
Proprietăți fizice			
Densitate, $g \cdot cm^{-3}$	7,1	9,4	19,3
Volum atomic	7,3		9,5
T_t, °C	1920	2610	3370
T_f, °C	2300	3700	4700
Rețea cristalină	cc	cc	cc (efc)
Potențial redox, $E°$ [V]			
M^{3+}/M^{2+}	—0,11		
M^{2+}/M	—0,91	—0,2	
M^{4+}/M			0,05
M^{3+}/M	—0,74	—0,20	+0,11
Răspîndire, %	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Această diferență structurală a atomilor în stare fundamentală nu produce modificații de la regula conform căreia o schimbare de proprietăți intervine după perioada 4-a, deci după crom. Proprietățile fizico-chimice ale molibdenului și wolframului sînt influențate de o manieră determinantă de razele lor metalice identice, datorită conctracției lantanidelor. Molibdenul și formele obișnuite de α-Cr și α-W sînt metale alb argintii, strălucitoare, posedă structură *cci*. Cromul posedă încă o formă denumită β, cu structură *hc*, iar wolframul o formă β cu structură internă *cfc*, dar cu același aspect exterior.

Energiile de ionizare de ordinul 1 sînt normale pentru elementele de tranziție (6,76—7,98 eV), dar ionii M^+ nu sînt stabili; cromul poate forma Cr^{2+} și Cr^{3+} în solide dar și în soluție, energiile de ionizare necesare pentru formarea lor fiind compensate de energiile de rețea sau de solvatare.

Cromul este un metal alb, strălucitor, dur, T_t=1 903°C, extrem de stabil la atacul agenților corosivi obișnuiți. Se dizolvă lent în HCl și H_2SO_4 reci, dar repede la cald. Nu se dizolvă de loc în HNO_3 sau în apă regală (diluați sau concentrați) deoarece se pasivează. Mo și W sînt foarte rezistente la atacul acizilor, se dizolvă numai în amestec HNO_3 și HF concentrați și calzi; chiar și în aceste condiții agresive, W se dizolvă lent.

Carbonații și hidroxizii topiți amestecați uneori cu Na_2O_2 le dizolvă mai repede cu formare de cromați, molibdați sau wolframați.

Bune conducătoare de electricitate (30% din aceea a Ag), sînt extrem de refractare și deosebit de rezistente mecanic (tabelul 22.1).

Cromul diferă de Mo și W prin următoarele caractere: starea de oxidare cea mai importantă este +3, (în timp ce pentru Mo și W este +6); cromul rezistă la oxidarea în soluții acide și el există în stare de ioni simpli Cr^{2+} și Cr^{3+} invariabil hidratați, ca $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ și $[Cr(H_2O_6]^{3+}$. Starea de oxidare +6 este de asemenea importantă pentru crom dar numai în oxospecii, cum ar fi CrO_3, CrO_4^{2-}, CrO_2F_2.

Printre compușii în stare de oxidare +6 numai $Cr_2O_7^{2-}$ este puternic oxidant, $E°$ pentru cuplul $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$=1,33 V la *p*H=0, pe cînd Mo și W sînt oxidanți foarte slabi și ei există în mod obișnuit în soluție apoasă în această stare de oxidare, de preferință oxoioni MO_4^{2-} stabili.

Este interesant de comparat puterea reducătoare a Cr^{3+} cu a celorlalți ioni M^{3+} din prima serie de tranziție.

Ti^{3+}, $3d^1$ și V^{3+}, $3d^2$ sînt reducători deoarece posedă pe ultimul strat 1 respectiv 2 electroni și au tendința de a-i ceda pentru a trece în configurația mai stabilă. Mn^{3+}, $3d^3$, Fe^{3+}, $3d^5$ și Co^{3+}, $3d^6$ sînt oxidanți, avînd tendința de a capta electroni pentru a-și completa nivelul *3d*.

22.2. STARE NATURALĂ

În natură toate trei metalele se găsesc doar în stare combinată. Principalul minereu de crom este *cromitul*-$Cr_2O_3 \cdot FeO$ (formulat încă și

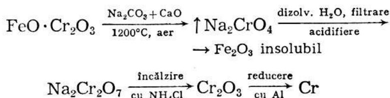
$FeCr_2O_4$), un mineral din clasa spinelilor în care Cr(III) se găsește în golurile octaedrice, iar Fe(II) în cele tetraedrice.

Molibdenitul (MoS_2) este mineralul cel mai răspîndit pentru Mo dar *wulfenitul* ($PbMoO_4$) și *ocrul de molibden* ($MgMoO_4$) sînt de asemenea importante, în timp ce W se găsește numai sub formă de wolframați, cel mai important fiind *wolframitul* care este un amestec izomorf de *ferberit* ($FeWO_4$) și *hübnerit* ($MnWO_4$). Alte surse pentru W le reprezintă $PbWO_4$ — *stoltzitul* și mai rar $CaWO_4$ — *scheelitul*.

În România se găsesc unele concentrații sărace de cromit în Banat, iar Mo și W se întîlnesc în mici cantități dispersate în minereurile polimetalice din Nordul Moldovei sau din Banat.

22.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

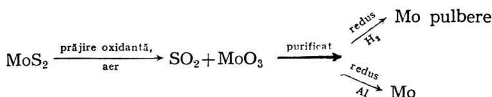
Pentru scopuri industriale se obțin feroaliaje sau metale pure. *Ferocromul* se prepară prin reducerea directă a cromitului cu carbon într-un cuptor electric. Metalul pur se obține din cromit măcinat, amestecat cu $Na_2 \cdot CO_3$ și CaO și topit la 1 200°C, în cuptor rotativ, cu o circulație intensă de aer.



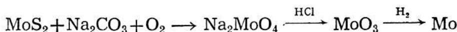
$$FeO \cdot Cr_2O_3 \xrightarrow[\text{1200°C, aer}]{Na_2CO_3+CaO} \uparrow Na_2CrO_4 \xrightarrow[\text{acidifiere}]{\text{dizolv. } H_2O\text{, filtrare}}$$
$$\longrightarrow Fe_2O_3 \text{ insolubil}$$

$$Na_2Cr_2O_7 \xrightarrow[\text{cu } NH_4Cl]{\text{încălzire}} Cr_2O_3 \xrightarrow[\text{cu Al}]{\text{reducere}} Cr$$

O metodă electrochimică utilizează o soluție de acid cromic și H_2SO_4. Cromul și molibdenul extrapure sînt obținute prin metoda *Van Arkel-de Boer*. Molibdenul are ca materie primă molibdenitul



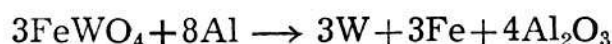
$$MoS_2 \xrightarrow[\text{aer}]{\text{prăjire oxidantă,}} SO_2 + MoO_3 \xrightarrow{\text{purificat}} \begin{cases} \xrightarrow[H_2]{\text{redus}} \text{Mo pulbere} \\ \xrightarrow[Al]{\text{redus}} Mo \end{cases}$$



$$MoS_2 + Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow Na_2MoO_4 \xrightarrow{HCl} MoO_3 \xrightarrow{H_2} Mo$$

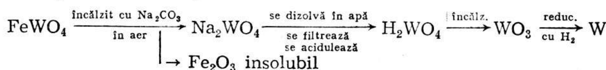
Pentru prepararea *ferowolframului* (mai mult de 90% din producția mondială de 31 000 tone W) se pleacă de la wolframit foarte bogat în ferberit, utilizîndu-se două metode:

— *reducerea aluminotermică*



$$3FeWO_4 + 8Al \longrightarrow 3W + 3Fe + 4Al_2O_3$$

— *reducerea cu cocs* cu sau fără CaF_2 ca fondant, într-un cuptor electric. Wolframul se mai obține din wolframit prin topire cu carbonați, iar WO_3 se reduce cu H_2:



$$FeWO_4 \xrightarrow[\text{în aer}]{\text{încălzit cu } Na_2CO_3} Na_2WO_4 \xrightarrow[\text{se filtrează, se acidulează}]{\text{se dizolvă în apă}} H_2WO_4 \xrightarrow{\text{încălz.}} WO_3 \xrightarrow[\text{cu } H_2]{\text{reduc.}} W$$

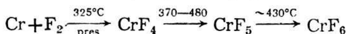
$\rightarrow Fe_2O_3$ insolubil

22.4. REACȚII ALE ELEMENTELOR

Dacă în stare compactă Cr, Mo, W sînt atît de rezistente chimic, în stare pulverulentă reactivitatea lor crește apreciabil. O influență încă mai marcată o manifestă ridicarea temperaturii. Astfel, la temperaturi de ordinul sutelor de grade reacționează cu O_2 și cu halogenii produșii de reacție fiind diferiți:



$$2Cr + 3/2O_2 \longrightarrow Cr_2O_3$$



$$Cr + F_2 \xrightarrow[\text{pres}]{325°C} CrF_4 \xrightarrow{370-480} CrF_5 \xrightarrow{\sim 430°C} CrF_6$$



$$2Mo + 3O_2 \longrightarrow 2MoO_3 \qquad Mo + 3F_2 \longrightarrow MoF_6$$

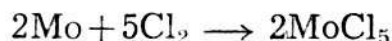


$$2W + 2O_2 \longrightarrow 2WO_3 \qquad W + 3F_2 \longrightarrow WF_6$$

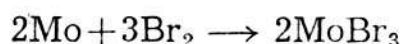
dar



$$2Cr + 3X_2 \longrightarrow 2CrX_3 \; (X=Cl, Br)$$



$$2Mo + 5Cl_2 \longrightarrow 2MoCl_5$$



$$2Mo + 3Br_2 \longrightarrow 2MoBr_3$$

Reacționează de asemenea cu B, C, N, Si prin reacție directă, formînd compuși interstițiali foarte duri.

Cr, Mo, W se numără printre elementele cu cea mai complicată chimie dintre metalele tranziționale.

Mo este un microelement nutritiv pentru plante și animale, de o importanță vitală, deși pînă în prezent nu se cunosc precis nici dozele minime necesare, nici funcțiunile sale în organismele vii. S-a stabilit cu certitudine că bacteriile simbiotice *(Rhysobium leguminosarum)* din nodozitățile plantelor leguminoase, care au proprietatea de a fixa azotul atmosferic transformîndu-l în amoniac, posedă o enzimă ce conține Mo și Fe.

În ultimii ani s-a reușit izolarea unei astfel de enzime, sau poate doar a unei părți a acesteia, în formă pură cristalină. Această entitate moleculară se pare că ar conține 2 atomi Mo și 40 atomi Fe, la o masă molară 270—300 000 și în acțiuni corelate cu altele care conțin numai fer, este capabilă că reducă catalitic N_2 și alte substanțe ce conțin azot, la NH_3 sau la hidrazină și chiar să reducă acetilena. S-au realizat și sisteme model care caută să imite realitatea din plante și care au transformat N_2 în NH_3 la presiune atmosferică.

22.5. UTILIZĂRI

Aliajele și acoperirile galvanice reprezintă principalele aplicații ale celor 3 metale; oțelurile aliate cu crom sînt dure și de aceea utilizate la fabricarea aparaturii chimice, a corpurilor de nave submersibile. Aliajele Cr—Cu se folosesc la cabluri de trolley-bus, iar cele de Ni—Fe—Cr în construcția de termoelemente. Cantități foarte mari de crom sînt folosite în acoperiri galvanice, în scopuri anticorosive sau estetice. Oțelurile cu molibden și/sau wolfram sînt extrem de dure. Practic toate aliajele utilizate în uzinarea oțelurilor la temperatură înaltă posedă Mo sau W, deoarece acestea își păstrează calitățile chiar în aceste condiții. Din oțeluri cu Mo sau W se fabrică filiere, blindaje, tunuri. Mo și W sînt utilizate și drept catalizatori.

22.6. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Se cunosc combinații în toate stările de oxidare de la —2 la +6, atît pentru Cr cît și pentru Mo și W. Cromul nu formează hidruri.

Stereochimia compușilor este cea prevăzută de teorie, în principal octaedrică și tetraedrică la crom, pe cînd Mo și W formează specii mai variate nu numai octaedrice dar și dodecaedrice, complecși π și cluster, după cum rezultă din tabelele 22.2 și 22.3 în care s-au prezentat compușii asupra structurii cărora există mai multă siguranță. Frecvent octaedrii sînt deformați *(Jahn-Teller)*, ca și în cazul MoO_3 și WO_3. Geometria compușilor octacoordinați ai Mo și W cum sînt $[MoF_8]^{2-}$ și $[WF_8]^{2-}$ ca și a celor eneacoordinați $WH_6(Me_2PhP)_3$ nu este cunoscută cu precizie, deși compușii ca atare sînt stabili și relativ ușor de sintetizat.

Tabelul 22.2

Stări de oxidare și stereochimia cromului

Treapta de oxidare	NC	Geometrie	Exemple
Cr^0	6	Octaedru	$Cr(CO)_6$, $Cr(C_6H_6)_2Cr(dipy)_3$
Cr^{+I} d^5	6	Octaedru	$[Cr(dipy)_3]^+$
Cr^{+II} d^4	4	Tetraedru deformat	$CrCl_2(MeCN)_2$
Cr^{+III} d^3	4	Tetraedru deformat	$[PCl_4]^+$ $[CrCl_4]^-$
Cr^{+IV} d^2	6	Octaedru	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $K_3[Cr(CN)_6]$
		Tetraedru	$BaCrO_4$
	6*	Octaedru	$K_2CrF_6[Cr(O_2)_2en\ H_2O]$
Cr^{+V} d^1	4	Tetraedru	CrO_4^{3-}
	6	Octaedru	$K[CrOCl_5]$
Cr^{+VI} d^0	4	Tetraedru	CrO_4^{2-}, CrO_2Cl_2, CrO_3 $K_2Cr_2O_7$

Tabelul 22.3

Stări de oxidare și stereochimia Mo și W

Treapta de oxidare	NC	Geometrie	Exemple
Mo^{0}, $W^{0}d^{6}$	6	Octaedric	$M(CO)_6$
Mo^{+I}, $W^{+I}d^{5}$	7	Complex π	$C_5H_5Mo(CO)_{32}$
Mo^{+II}, $W^{+II}d^{4}$	9	Cluster	Mo_6Cl_{12}, W_6Cl_{12}
Mo^{+III}, $W^{III}d^{3}$	6	Octaedric	$[Mo(NCS)_6]^{3-}$, $[MoCl_6]^{3-}$
	8	Dodecaedric	$[Mo(CN)_7H_2O)]^{4+}$
Mo^{+IV}, $W^{IV}d^{2}$	8	Complex π	$(C_2H_5)_2WH_2$
	9	Complex π	$(C_5H_5)_2WH_3$
Mo^{V}, $W^{V}d^{1}$	6	Octaedric	WF_6, Mo_2Cl_{10}
	8	Dodecaedric sau pătratic antiprismă	$[Mo(CN)_8]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{3-}$
Mo^{VI}, $W^{VI}d^{0}$	4	Tetraedric	MoO_4^{2-}—WO_4^{2-}, MoO_2Cl, WO_2Cl
	6	Octaedric	MoO_6, WO_6 în poliacizi, WCl_6 MoF_6WO_3 sau MoO_3 deformat
	8	?	MoF_8^{2-}, WF_8^{2-}

Halogenuri și oxohalogenuri. Cromul, molibdenul și wolframul formează mai multe halogenuri în stări de oxidare de la +2 la +6, prezentate în tabelul 22.4.

Este de remarcat că aceste metale formează halogenuri corespunzînd treptelor de oxidare ridicate +6, cu deosebire wolframul la care se cunosc trei compuși; menționăm că starea de oxidare +6 este neobișnuită pentru clorurile și bromurile metalice.

Dihalogenurile de crom obținute prin acțiunea HF, HCl, și HBr asupra metalului la 700°C sau prin combinarea directă a Cr și I_2 sînt distor-

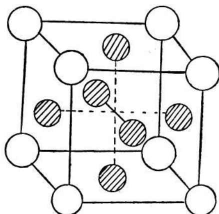


Fig. 22.1. Structura ionului $[Mo_6Cl_8]^{4+}$.

sionate: spre exemplu CrF_2 ionică are ionii de fluorură situați tetraedric în jurul Cr^{2+}, dar la 200 pm, iar alți doi la 243 pm, în timp ce $MoCl_2$ nu conține cationul Mo^{2+} ci un cation complex $(Mo_6Cl_8)^{4+}$ cluster (fig. 22.1) avînd grupuri de atomi metalici formate din șase atomi de molibden dispuși octaedric și opt atomi de clor.

Halogenuri de Cr, Mo, W

Treaptă oxidare	Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
1	2	3	4	5
+2	CrX_2	$Cr+HCl, HBr, I_2 \xrightarrow{600-700°C} CrX_2$ $CrX_3+H_2 \xrightarrow{500-600°C} CrX_2$ $CrCl_{3(aq)}+$ $+(ZnHg) \rightarrow CrCl_{2(aq)} \rightarrow$ $\rightarrow CrCl_2 \cdot 4H_2O$	Ionică, tetraedr. distors. anhidr. stabile în apă	$CrCl_2+H_2O \rightarrow$ $\rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{2+}$ albastru
+3	CrF_3 $CrCl_3$	$CrCl_3 \cdot 6H_2O+SOCl_2 \rightarrow$ $\rightarrow CrCl_3+SO_2$ $Cr_2O_3+C+Cl_2 \rightarrow$ $\rightarrow CrCl_3+CO$ $Cr_2O_3+CCl_4 \rightarrow$ $\rightarrow CrCl_3+COCl_2$	Anh. roșu violet, insol. în apă rece, sol. slab. la fierb.	$CrCl_3 \xrightarrow{600°} CrCl_2+Cl_2$ $CrCl_3 \xrightarrow{600°+Cl_2}$ sublimează $CrCl_3 \xrightarrow{600° \text{ fără } Cl_2}$ se descompune în $CrCl_2+Cl_2$ $CrCl_3 \xrightarrow{calcinare} Cr_2O_3+Cl_2$ $2CrCl_3+H_2S \rightarrow$ $\rightarrow Cr_2S_3+6HCl$ $CrCl_2+NH_3=CrN+3HCl$ $CrCl_3+Zn \xrightarrow{\text{în THF}} CrCl_3 \cdot$ 3THF cristale violete Sol. solv. org.
+3	$CrBr_3$ CrI_3	Similare $CrCl_3$. Nu s-a obținut CrI_3 anh. ci doar $CrI_3 \cdot 9H_2O$ (violet-negru).		
+4	CrF_4	$Cr+F_2 \xrightarrow{350°C} CrF_4$	Verde, subl. 100°C cu urme H_2O devine brun	
	$CrCl_4$ $CrBr_4$	$CrX_3+F_2 \xrightarrow{exces}$ CrX_4 probabil existente în faza vapori. Necunoscute în stare solidă.		
+5	CrF_5	$Cr+F_2 \xrightarrow{500 C} CrF_5$	Nestoech., roșu, $T_t'=30°C$	
+6	CrF_6	$Cr+F_2 \xrightarrow{400°C \text{ și } 200 \text{ atm}}$ $\rightarrow CrF_6$	Instabil, sub 100°C	
+2	$MoCl_2$ (Mo_6H_{12})	$Mo_2(OCOCH_3)_4+HCl$ uscat $\xrightarrow{-300°C} MoCl_2$ $Mo(CO)_6 \xrightarrow{Cl_2 \text{ lichid}}$ $\rightarrow Mo(CO)_4Cl_2$ $Mo(CO)_4Cl_2 \xrightarrow{cald} MoCl_2$	Mo_6Cl_{12} galben, structură cluster Brun, mai reactiv decît Mo_6Cl_{12}. Se dizolvă în py cu formare de soluții roșii sensibile la aer	Vezi figura

1	2	3	4	5
+3	MoX_3	$MoF_6+Mo \xrightarrow{400°C} MoF_3$	Brun, nevolatil, octaedri $MoCl_3$ octaedric *hc* și cc bruni prop. magn. ce dovedesc Mo—Mo	
+3	WX_3	WCl_3 necunosc. există ca săruri duble $M^I_3+W_2Cl_9$; M^I=K, NH_4^+, Rb, Cs, Tl	$W_2Cl_9^{3-}$ cluster prezent în sărurile duble	
+4	$MoCl_4$	$MoO_2+CCl_4+Cl_2 \xrightarrow{280°C} MoCl_4$	Pulbere brună, volatilă, vapori galbeni intens, nevolatilă	$MoCl_4 \xrightarrow[\text{tub închis}]{\text{încălz.}} MoCl_3+MoCl_5$
+4	WCl_4	$WCl_6 \xrightarrow[\text{încălz. repede}]{\text{dist. în } H_2} WCl_4$	Crist. verzi-brune, higroscop.	Scindează hidrolitic
+4	WI_4	$WCl_6 \xrightarrow[\text{tub închis}]{I_2 \text{ lichid}} WI_4$	Negru	
+5	MoF_5	$MoF_6+Mo(CO)_6 \xrightarrow{25°C} MoF_5+CO$		
+5	$MoCl_5$	$Mo+F_2$ diluat $\xrightarrow{400°C} MoF_5$		
	(Mo_2Cl_{10})	$Mo+Cl_2 \xrightarrow{t°} Mo_2Cl_{10}$	Vapori roșu închis, struct. tbp., solid verde închis, aproape negru, $T_t=194°C$, $T_f=269°C$, solid, dimer. sol. benzen și solv. polari	$MoCl_5+H_2O = MoOCl_3+2HCl$ Vezi figura
+5	WCl_5	$W+Cl_2 \rightarrow (WCl_5)_x$	Verde	
+5	WBr_5	$W+Br_2 \rightarrow WBr_5$	Negru-albastru, structură necunoscută	
	MoF_6WF_6	$M+F_2 \rightarrow MF_6$	MoF_6 alb crist. f. higroscop., $T_t=17°C$ lichid incolor $T_f=37°C$ WF_6 incolor $T_t=2,3°C$	$MoF_6+MoO_3 \rightarrow M^I_3[MoO_3F_3]$ Catalizator pt. reacții de metateză a olefinelor $WF_6+H_2O \rightarrow H_2WO_4$
+6	$MoCl_6$	$MoO_3+SOCl \rightarrow MoCl_6$	$T_f=17°C$ negru sensib. la umid. (M. Mercer, 1967)	

Triclorura de crom anhidră, roșu-violetă, are importanță deosebită. Se prezintă ca un solid solzos din cauza structurii sale cristaline neobișnuite: atomii de clor urmăresc o împachetare cubică compactă în care două treimi din golurile octaedrice existente între două plane de clor sînt ocupate de atomii metalici. Straturile de clor care urmează și între care nu există atomi de metal sînt reținute între ele numai prin forțe van der *Waals* și de aici proprietatea cristalului de a se sparge ușor în foițe. Această structură este caracteristică $CrCl_3$. Alte halogenuri, ca $CrBr_3$ sau $FeCl_3$ sau încă AsI_3, SbI_3 și BiI_3, au structuri similare cu deosebirea că atomii de halogen sînt dispuși după o împachetare hexagonal compactă. $CrCl_3$ prezintă interesante proprietăți de izomerie de hidratare (v. cap. 8), de aceea culoarea soluțiilor sale, violet, verde deschis sau verde închis depinde de temperatură și de concentrație. $CrCl_3$ formează numeroși aducți cu liganzii ce posedă oxigen donor cum sînt eterii. În tetrahidrofuran, prin acțiunea zincului metalic, se obține ușor $CrCl_3 \cdot 3THF$, cristale violete, stabile, care servesc drept materie primă pentru prepararea carbonililor de crom sau a derivaților organici ai cromului.

Diclorura de crom, $CrCl_2 \cdot 4H_2O$, albastru azurie, împreună cu $Cr(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ și cu $CrSO_4 \cdot 5H_2O$ reprezintă reducători eficace, bine studiați (Taube H ș.a.). Produsul oxidării Cr^{2+} depinde de oxidant: la folosirea oxidanților ce captează un electron se obține de obicei Cr^{3+} sub formă de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ sau $[Cr(H_2O)_5X]^{2+}$, unde X provine de la oxidant.

Utilizarea unui oxidant ce captează doi electroni conduce la Cr(IV) dar acesta va fi redus de Cr^{2+} tot la Cr^{3+}, putîndu-se obține și produși intermediari (B.R.C. Thompson ș.a., 1966, H. Taube 1971). În afara aplicațiior numeroase în sinteza organică (reducerea halogenurilor de alchil la alcani) sau a ionilor de polisulfură la $[CrSH(H_2O)_5]^{2+}$, menționăm acțiunea reducătoare a Cr^{2+} la dizolvarea $CrCl_3$. Triclorura de crom este insolubilă în apă și alcool la rece, iar la fierbere se dizolvă extrem de lent. Adăugîndu-se puțină $CrCl_2$ se produce o dizolvare energică cu degajare importantă de căldură (88,8 kJ pe mol de $CrCl_3$ dizolvat), soluția colorîndu-se în verde închis. Această comportare se explică printr-un transfer de electron, de la Cr^{2+} în soluție printr-o punte de clor pe care Cr^{3+} din cristal se poate desprinde. Ionul Cr^{2+} poate părăsi apoi locul din apropierea cristalului și poate activa într-un alt punct al cristalului. După evaporare și răcire se obțin cristale verde smaragd, cu compoziția $Cr[Cl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$. Dacă evaporarea se efectuează sub 6°C, cristalele au compoziția $CrCl_3 \cdot 10H_2O$.

Dintre reacțiile date de halogenurile molibdenului considerăm că trebuie relevate cele ale Mo_2Cl_{10}. Decaclorura de dimolibden, cristale verde închis, solubile în benzen dar și în solvenți organici puternic polari, se prezintă în soluție ca monomer $MoCl_5$, probabil solvatat. Extrage oxigenul din moleculele solvenților formînd oxohalogenuri; aminele o reduc la complecși amidici, iar apa o hidrolizează repede. Clorura Mo_2Cl_{10} reprezintă totodată materie primă pentru diferite cloruri și oxocloruri de molibden, după cum se poate constata din figura 22.2.

Hexaclorurile de wolfram și de molibden și derivați ai acestora sînt folosite cu succes drept catalizatori ai reacțiilor de metateză a olefinelor.

Se cunosc foarte numeroase oxohalogenuri ale Cr, Mo, W. În fig. 22.2 s-au prezentat și cîteva metode de preparare ale acestora. Importante sînt oxohalogenurile de tip MOX_2 și de tip MO_2X_2; $MOCl_2$

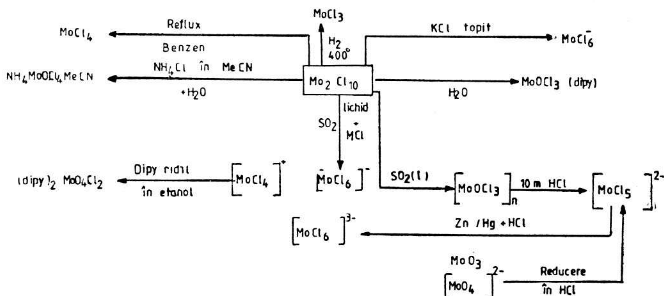
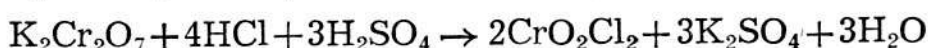


Fig. 22.2. Reacții ale Mo_2Cl_{10}.

care sînt cunoscute la toate 3 metalele. Dioxodiclorura de crom, CrO_2Cl_2, (după vechiul nume, clorura de cromil), lichid roșu închis, $T_f = 117°C$, poate fi preparată prin acțiunea H_2SO_4 conc. cu KCl și cu $K_2Cr_2O_7$.



$$K_2Cr_2O_7 + 4HCl + 3H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

sau prin acțiunea HCl asupra CrO_3.

CrO_2Cl_2 este sensibilă la lumină dar, totuși, destul de stabilă pentru a fi păstrată. Oxidează substanțele organice violent, cîteodată selectiv. Cu apa hidrolizează imediat în ion cromat CrO_4^{2-} și HCl, contrar MoO_2Cl_2 care se dizolvă în apă și se ionizează în MoO_2^{2+} și $2Cl^-$.

Diclorura de dioxocrom se utilizează în chimia analitică pentru a caracteriza clorurile.

La tratarea MoO_3 cu HCl uscat la 150—200°C se obține un gaz galben pal, solubil în solvenți organici polari și care are formula $Mo(OH)_2Cl_2$, de obicei dimerizată. WO_3 însă încălzit în CCl_4, fosgen sau vapori de PCl_5 formează două combinații: WO_2Cl_2 și $WOCl_4$ ce se pot separa prin distilare, deoarece $WOCl_4$ este mult mai volatilă. Prin încălzire la 200°C, WO_2Cl_2 trece în $WOCl_4$ și WO_3.

În stare de vapori $WOCl_4$ este roșie, iar sub formă de cristale este roșie portocalie; cu apa hidrolizează repede și, în general, este reactivă. WO_2Cl_2, cristale galbene, este mult mai puțin reactivă; cu apa se hidrolizează foarte lent.

Oxizi de Cr, Mo, W

Treapta oxidare	Formula	Sinteză	Proprietăți fizice	Exemple de reacții
1	2	3	4	5
+2	CrO	$(CrHg)+O_2 \rightarrow CrO$		$CrO+O_2$ (aer) $\rightarrow Cr_2O_3$ $CrO+H_2 \rightarrow Cr$ (diferență față de Cr_2O_3)
+3	Cr_2O_3	$K_2Cr_2O_7+(C \text{ sau}) S \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3+K_2SO_4$ $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3+2NH_3$	Pulbere microcristalină, verde închis Structură de corindon; insol. apă, acizi, baze; se dizolv. în sol. bromați	$5Cr_2O_3+6BrO_3^-+2H_2O = 5Cr_2O_7^{2-}+4H^++3Br_2$ $Cr_2O_3+M^{II}O \xrightarrow{\text{topire}} MOCr_2O_3$ spineli $Cr_2O_3+Li_2CO_3 \rightarrow LiCrO_2$ (cromat III)
+4	CrO_2	$CrO_3+H_2O \xrightarrow{t^\circ} CrO_2$	Structură rutil; feromagnetic, conductor	Largi utilizări pt. benzi de casetofon HiFi
	MoO_2	MoO_3+H_2 sau $NH_3 \xrightarrow{<470°C} MoO_2$ $(MoO_3+H_2 \xrightarrow{>470°C} Mo)$ $Mo+H_2O \xrightarrow{800°C} MoO_2$	Pulbere crist. brun-violet cu structuri roșii Struct. rutil, deformat puternic încît se form. leg. Mo—Mo.	Insolubil în acizi neoxidanți. Diz. în HNO_3 conc. cu formare Mo(IV)
	WO_2	$WO_3+H_2 \xrightarrow{\text{roșu slab}} WO_2$	Pulb. crist. brună T_t=1 300°C Struct. ca MoO_2	WO_2+aer $\rightarrow WO_3$ $WO_2+H_2 \xrightarrow{\text{roșu}} W$
+6	CrO_3	$K(Na)_2Cr_2O_7+2H_2SO_4$ conc. $\rightarrow CrO_3+2KHSO_4+H_2O$	Crist. portoc. roșu, structură de ReO_3 T_t=197°. Toxic.	$CrO_3+H_2O \xrightarrow{pH=1} H_2Cr_2O_7$ $CrO_3+H_2O \xrightarrow{pH=6} H_2CrO_4$ $CrO_3 \xrightarrow{>197°}$ descomp $\rightarrow Cr_2O_3$
	MoO_3	$Mo+O_2 \xrightarrow{t^\circ} MoO_3$ $MoS_2+O_2 \xrightarrow{t^\circ} MoO_3$	Crist. albe T_t=795°C, structură lamelară de MoO_6 octaedr., distorsionat; insol. acizi	Oxidant energic, cîteodată exploziv al subst. organice. MoO_3+M_2O (sau MO) $\xrightarrow{\text{topire}}$ oxizi dubli cu struct. de MoO_6 în lanț. (Ex. $K_2Mo_4O_{13}$) $MoO_3+NaOH_{aq} \rightarrow Na_2MoO_4$

1	2	3	4	5
	WO_3	$W+O_2 \xrightarrow{t^\circ} WO_3$	Crist. galbene, $T_t=1473°C$, struct. ReO_3. distors., insol. în apă	WO_3+M_2O sau $MO, \xrightarrow{topire}$ $\rightarrow$ oxizi dubli $K_2W_4O_{13}$ $WO_3+NaOH_{aq} \rightarrow$ $\rightarrow Na_2WO_4$ Molibdații, wolframații simpli de met. alcaline, NH_4^+ Te și Mg sînt sol. apă, ceilalți insolubili.

Oxizi. Se cunosc mulți oxizi de la fiecare element (tabelul 22.5) dar numai M_2O_3, MO_2 și MO_3 au cunoscut pînă acum o importanță practică.

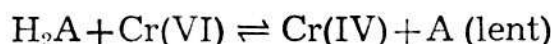
Ceilalți oxizi posedă compoziții nestoechiometrice și structura lor este imperfect cunoscută, făcînd obiectul a numeroase discuții.

Reacția dintre crom și oxigen la temperatură ridicată conduce la obținerea trioxidului de dicrom (Cr_2O_3), în timp ce prin aceeași reacție din Mo și W se obțin MoO_3 și WO_3.

Trioxidul de dicrom, preparat în cantități imense și prin calcinarea precipitatului obținut la tratarea sărurilor de crom III cu alcalii, are o frumoasă culoare verde, mare rezistență la acizi și baze și putere de acoperire a suprafețelor. Se utilizează pe scară deosebit de largă la prepararea lacurilor și vopselelor. Aplicați pe Al_2O_3, atît Cr_2O_3 cît și Cr reprezintă catalizatori deosebit de eficace.

Topirea dicromaților alcalini cu acid boric urmată de introducerea topiturii în apă fierbinte conduce la separarea unei pulberi cu o foarte frumoasă culoare verde smarald denumit *verdele lui Guinet*. În aceste condiții se formează un oxohidroxid amorf ce conține și particule mai mari (comparativ cu oxohidroxidul obișnuit). Se utilizează în pictură sau în industria tapetelor (de obicei amestecat cu sulfat de bariu pentru a-i mări puterea de acoperire și cu galben de zinc în care caz poartă denumirea de *verde Victoria*).

Folosirea intensivă a CrO_3 la degresarea suprafețelor (în special în electronică și microelectronică) se bazează pe capacitatea oxidantă, energică, a acestuia față de compușii organici. Sinteza organică preferă dizolvarea CrO_3 în acid acetic ca solvent (L. F. Fieser și M. Fieser, 1967), pentru a-i îmblînzi acțiunea oxidantă. Mecanismul oxidării, acceptat astăzi, admite formarea inițială a unor esteri ai acidului cromic (explozivi în stare pură pentru care desfacerea legăturii C—H intervine ca etapă determinantă de viteză, primul produs obținut fiind Cr(IV), după schema următoare:

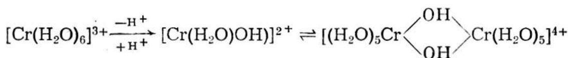


$$H_2A + Cr(VI) \rightleftharpoons Cr(IV) + A \text{ (lent)}$$



$$Cr(IV) + Cr(VI) \rightleftharpoons 2Cr(V); \qquad Cr(V) + H_2A \rightleftharpoons Cr(III) + A$$

În soluții apoase ale sărurilor de Cr(III) există ionul complex $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ de culoare verde-gri. Schimbul moleculelor de apă se realizează cu o viteză de circa 10 ori mai mare ca a celor similari de cobalt, cu timpul de înjumătățire de ordinul orelor. Din cauza acestei stabilități cinetice, complecșii Cr(III) pot fi izolați ușor sub formă de substanțe solide. Adăugarea de hidroxizi alcalini peste ionul $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ conduce la ioni dimeri în care atomii de crom se leagă prin punți de oxidril



$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\longrightarrow}} [Cr(H_2O)OH)]^{2+} \rightleftharpoons [(H_2O)_5Cr\langle{}^{OH}_{OH}\rangle Cr(H_2O)_5]^{4+}$$

Adăugarea de bază în continuare conduce la precipitarea de gel verde închis, numit obișnuit *hidroxid de crom*, dar la care conținutul de apă variază în jurul unei formule $Cr(OH)_3$ și de aceea ar fi mai corectă denumirea de *trioxid hidratat* ($Cr_2O_3 \cdot nH_2O$). Gelul de hidroxid are proprietăți amfotere: cu protoni (deci în mediu acid) se reface ionul $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ obținîndu-se săruri de Cr(III); cu baze în exces se formează compuși solubili de culoare verde viu denumiți *cromiți*. Analiza speciilor prezente în soluții verde viu nu a dat rezultate definitive, dar ionii $[Cr(OH)_6]^{3-}$ și $[Cr(OH)_5H_2O]^{2-}$ există cu o mare probabilitate deoarece prin cristalizare se pot separa cristale cu compoziția $M^I_n[Cr(OH)_{3+n}]$, unde M este metal alcalin, iar $n=3, 4, 5$ cum ar fi: $Na_3[Cr(OH)_6]$, $Na_4[Cr(OH)_5]$ ș.a. Compuși asemănători se obțin și cu hidroxizii metalelor alcalino-teroase.

Prin încălzire, hidroxidul de crom pierde treptat apa trecînd în oxohidroxizi de compoziție variabilă și în final, după calcinare, în Cr_2O_3 verde cu structură de corindon și cu proprietăți identice cu Cr_2O_3 preparat după alte metode.

Săruri de crom se prepară frecvent prin tratarea hidroxidului de crom cu diferiți acizi. Condițiile de sinteză și unele proprietăți sînt grupate în tabelul 22.6.

Trioxidul de molibden (MoO_3) sau de wolfram (WO_3) iau naștere la combustia în oxigen a metalelor sau a unor compuși cum ar fi sulfurile. Sînt insolubili în apă și acizi dar se dizolvă în baze cu formarea de soluții de molibdat sau wolframat. MoO_3 este solid, alb, la cald devine galben. Are o structură stratificată, rară, în care există straturi de octaedri distorsionați de MoO_6. Depus pe Al_2O_3 sau SiO_2, trioxidul de molibden este un bun catalizator al reacțiilor de metateză a olefinelor, la fel ca și WO_3 de altfel, precum și pentru reacțiile de polimerizare prin deschidere de inel a cicloolefinelor.

Compușii binari cu alte nemetale. Cu carbonul și cu azotul ele reacționează la temperaturi înalte pentru a forma carburi și nitruri dure și refractare. Acestea sînt nestoechiometrice, au în general caracteristicile compușilor interstițiali. S-au identificat totuși și faze care au compoziție stoechiometrică (M_2N, M_2C, MC și MN, unde M=Mo sau W).

Tabelul 22.6

Săruri de crom (III)

Formula	Metode de preparare	Proprietăți
Cr_2S_2	Numai pe cale uscată: $2CrCl_3$ (la roșu)$+3SH_{2(g)} \rightarrow Cr_2S_3+$ $+6HCl$	Foițe hexagonale, negre, rezistente la acizi, dar distruse de oxidanți (HNO_3, KNO_3 topit).
$Cr(CN)_3$	$Cr^{3+}_{(aq)}+KCN_{(aq)} \rightarrow Cr(CN)_3$	Solubilă în exces KCN și în acizi.
$K_3[Cr(CN)_6]$	$KCN_{(exces)} + Cr^{3+}_{(aq)} \rightarrow$ $\rightarrow K_3[Cr(CN)_6]$	Cristale galben deschis, izomorfe cu $K_3[Fe(CN)_6]$.
$Cr(SCN)_3$	$Cr(OH)_3+HSCN \rightarrow$ $\rightarrow Cr(SCN)_{3(aq)}$	Extrem de greu cristabilizabil. Neelectrolit.
$Na[Cr(SCN)_6]$	$Cr(SCN)_{3(aq)}+NaSCN \rightarrow$ $\rightarrow Na_3[Cr(SCN)_6]$	Prin evaporarea soluției se separă cristale roșu închis. Prin ședere se colorează în verde datorită descompunerii.
$Cr(C_2O_4)_3$	$Cr^{3+}_{(aq)}+Na_2C_2O_{4(aq)} \rightarrow$ $\rightarrow Cr_2(C_2O_4)_3$	Cristalele violete de oxalat de crom conțin întotdeauna apă. Sînt instabile, elimină apă trecînd într-un produs amorf verde închis.
$M^I_3[Cr(C_2O_4)_3]$	$Cr^{3+}_{(aq)}+M^I_2C_2O_4$ (exces) $\rightarrow$ $\rightarrow M^I_3[Cr(C_2O_4)_3]$	Cristale albastru închis, pleocroitice (culoarea variază cu direcția după care sînt privite de la albastru închis la albastru verde sau roșu). Prin înlocuirea resturilor de acid oxalic cu H_2O, OH sau resturi de acid acetic se prepară oxalatocromați complecși de diferite compoziții. Mulți posedă izomerie optică.
$Cr(NO_3)_3$	$Cr(OH)_3+HNO_3 \rightarrow$ $\rightarrow$ soluție $Cr(NO_3)_3$	Soluția în strat gros apare albastru-violet, în strat subțire este roșie. Încălzită devine verde prin răcire violetă. Sarea separată din soluție conține întotdeauna apă în diferite cantități.
$Cr_2(SO_4)_3\cdot$ $\cdot 18H_2O$	$Cr(OH)_3+H_2SO_4 \rightarrow$ $\rightarrow Cr_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$ $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3\cdot$ $\cdot nH_2O$; $n=2-6$	Cristale violete cu conținut variabil de apă. Sol. apă cu reacții caracteristice ionilor Cr^{3+} și SO_4^{2-}. Prin încălzire soluția violetă trece în verde, existînd în soluție numeroase săruri de crom-sulfat în care atomii de crom sînt legați prin punți de OH, SO_4 sau H_2O.
$KCr(SO_4)_2\cdot$ $\cdot 12H_2O$	Soluții violete de sulfat de crom cu sol. K_2SO_4 conduc la cristale de $KCr(SO_4)_3\cdot$ $\cdot 12H_2O$	Alaunul de crom, cristale octaedrice violet închis, sol. H_2O (24,4 g/100 g H_2O). Prin încălzire soluția violetă de alaun se colorează în verde la fel ca sulfatul. Prin răcire, după cîteva săptămîni, începe recristalizarea alaunului.

Pentru crom cea mai cunoscută este carbura (CrC); există o nitrură (CrN) care se prezintă ca o pudră violetă. Se cunosc mai multe boruri interstițiale dar și monoboruri (MoB, WB) și diboruri (WB_2, MoB_2) care se aseamănă cu FeB și respectiv cu AlB_2 (pentru FeB există un lanț de atomi B în zig-zag într-o rețea de atomi metalici).

Sulfurile de Cr, Mo, W se obțin prin combinarea directă a corpurilor simple la temperatură ridicată.

Cea mai importantă sulfură de Mo este disulfura MoS_2 — molibdenit; se obține și prin încălzirea directă a Mo sau a MoO_3 cu H_2S, sau încă prin topirea MoO_3 cu amestec $S+K_2CO_3$.

Molibdenitul are structura lamelară aproape identică cu cea de UI_2 și este, ca și grafitul, un excelent lubrifiant, utilizîndu-se ca adaos la uleiurile de gresaj.

Se cunoaște, de asemenea, o trisulfură (MoS_3) care se obține atunci cînd un curent de H_2S trece printr-o soluție apoasă acidă de molibdat.

Sulfurile WS_2 și WS_3 se aseamănă cu cele de molibden.

Compuși peroxo ai cromului. Cromul în stări superioare de oxidare formează combinații peroxo care sînt instabile atît în soluție cît și în stare solidă și se descompun lent eliberînd oxigenul; alți compuși sînt explozivi sau se aprind spontan la aer. Cei mai importanți compuși peroxo sînt: *peroxidul de crom* (CrO_5) și aducții acestuia (de culoare albastru închis) apoi *peroxocromații* (violeți și roșii) și aducții compusului CrO_4.

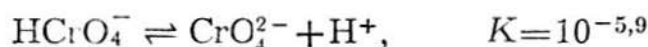
Tratînd o soluție apoasă acidă de dicromat de potasiu cu apă oxigenată H_2O_2 se obține o soluție albastru închis ce conține CrO_5, culoarea dispărînd repede din cauza descompunerii compusului format. Culoarea albastră se stabilizează prin adăugare de eter sau piridină, deoarece se formează $CrO_5 \cdot NC_5H_5$, care este diamagnetic și monomer în benzen. Cercetările cu raze X au constatat două legături O—O; de aceea formularea poate fi CrO_5 sau $CrO(O_2)_2$, deci cu cromul hexavalent.

Acțiunea H_2O_2 asupra soluțiilor neutre sau slab acide de dicromat de K, NH_4 sau Tl conduce la săruri violete, extrem de explozive, care conțin tot Cr(VI) și 2 legături peroxo. Se acceptă existența ionului $[Cr^{VI}O(O_2)_2OH]^-$. Aceste săruri sînt înrudite cu CrO_5 deoarece acesta poate fi și el transformat în sare violetă prin adiție cu OH^-.

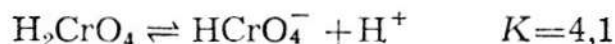
Cromiți. În afara soluțiilor verzi preparate prin acțiunea excesului de alcalii asupra $Cr(OH)_3$, denumirea de *cromiți* mai este dată compușilor obținuți prin topirea Cr_2O_3 împreună cu oxizi ai metalelor divalente. Prin răcire se obțin cristale posedînd compoziția $M^{II}O$. Cr_2O_3 care se mai formulează încă și MCr_2O_4. În rețeaua lor ionii Cr(III) ocupă interstițiile octaedrice, iar cei de metal divalent interstițiile tetraedrice, rețeaua cubică fiind constituită din ioni O^{2-}. Sînt deci spineli. Denumirea de *cromit* induce în eroare, deoarece în structura lor nu se găsesc ioni cromit și nu sînt săruri ale unui presupus acid cromos.

Cromiții se găsesc în natură, iar sinteza lor se practică pe scară largă; au o mare rezistență chimică la acizi și baze, oxidanți și reducători și formarea lor în timpul coroziunii aliajelor cu crom este binevenită deoarece ei formează filme pasivante, rezistente la atacul ulterior al agenților agresivi.

Cromați, molibdați, wolframați. Chimia soluțiilor apoase de Cr VI este foarte importantă pentru practică. CrO_3 se dizolvă în apă la $pH=6$, dînd ionul cromat (CrO_4^{2-}), tetraedric, galben. Între $pH=2$ și $pH=5$ se găsesc specii $HCrO_4^-$ — în echilibru cu ion dicromat ($Cr_2O_7^{2-}$), iar la $pH=10$ domină exclusiv specii de acid cromic (H_2CrO_4)



$$HCrO_4^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H^+, \qquad K=10^{-5,9}$$

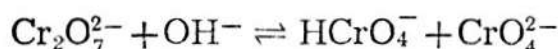


$$H_2CrO_4 \rightleftharpoons HCrO_4^- + H^+ \qquad K=4,1$$

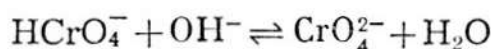


$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \qquad K=10^{-2,2}$$

În medii bazice ionii dicromat trec deosebit de repede în ioni cromat



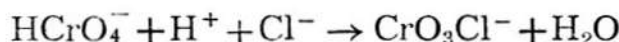
$$Cr_2O_7^{2-} + OH^- \rightleftharpoons HCrO_4^- + CrO_4^{2-}$$



$$HCrO_4^- + OH^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H_2O$$

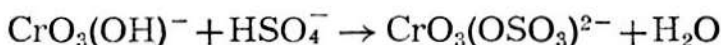
Dependența de pH este atît de labilă încît prin adiția cationilor Ba^{2+}, Ag^+ sau Pb^{2+} la o soluție acidă, se obțin doar cromați insolubili ($BaCrO_4$, Ag_2CrO_4 și $PbCrO_4$) și nu dicromați cum ar fi de așteptat, deoarece se atinge mai repede produsul de solubilitate al acestor comați. Galbenul de crom ($PbCrO_4$) are o foarte mare importanță practică ca pigment.

Speciile prezente în soluții acide depind, de asemenea, de acidul prezent, echilibrele prezentate mai sus sînt obținute la utilizarea $HClO_4$ sau HNO_3. În cazul folosirii HCl se formează un ion clorocromat aproape cantitativ.



$$HCrO_4^- + H^+ + Cl^- \rightarrow CrO_3Cl^- + H_2O$$

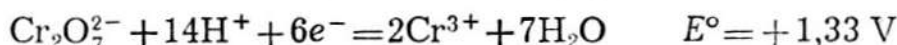
iar în prezența de H_2SO_4 rezultă un complex sulfatocromat:



$$CrO_3(OH)^- + HSO_4^- \rightarrow CrO_3(OSO_3)^{2-} + H_2O$$

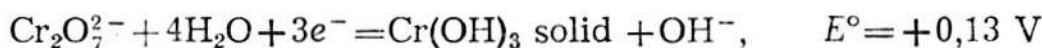
Spre exemplu clorocromatul de potasiu, portocaliu, se prepară din $K_2Cr_2O_7$ și HCl 6n urmată de o cristalizare; el poate fi recristalizat în HCl dar în apă nu, deoarece hidrolizează trecînd în $[CrO_3(OH)]^-$ și $H^+ + Cl^-$. În aceeași manieră se poate forma CrO_3F^- și CrO_3Br^- și chiar CrO_3.

În soluții acide dicromații sînt oxidanți puternici:



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E° = +1,33\ V$$

iar în soluții bazice oxidanți mai slabi:



$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3 \text{ solid} + OH^-, \qquad E° = +0,13\ V$$

Industrial se obțin mari cantități de cromați și dicromați de Na și K din cromiții naturali, așa cum s-a văzut.

Molibdații și wolframații simpli se prepară plecîndu-se de la MoO_3 și WO_3 cu soluții apoase de hidroxid alcalin, urmînd o cristalizare. Stoechiometria lor este $M_2^I MoO_4$ și $M_2^I WO_4$, conțin ioni tetraedrici

WO_4^{2-} sau MoO_4^{2-} siguri în cristale, dar nesiguri ca existență în soluții apoase. Cei de amoniu, taliu, magneziu sau metale alcaline sînt solubili în apă, restul molibdaților și wolframaților simpli sînt insolubili.

Aciditatea mediului apos joacă un mare rol asupra stoechiometriei compușilor obținuți. Astfel, plecîndu-se de la MoO_3 cu exces de amoniac concentrat și cald se obține, după cristalizare, molibdatul de amoniu monomer $(NH_4)_2MoO_4$, dar dintr-o soluție neutră se formează cristale de polimolibdat cu formula $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$.

Adăugînd acid unei soluții de molibdat sau de wolframat simplu, la temperatura ambiantă, se precipită așa numiții *acid molibdenic* și *acid wolframic* cu compoziția $MoO_3 \cdot 2H_2O$ și respectiv $WO_3 \cdot 2H_2O$.

Realizînd același proces la temperatură înaltă, se obține doar $MoO_3 \cdot H_2O$. Aceștia sînt deci oxizi hidratați și nu acizi definiți deoarece în structura lor nu au fost identificate molecule H_2MoO_4 sau H_2WO_3, ci întotdeauna octaedri MoO_6 în lanț, cu legături de hidrogen în rețea.

Sînt, de asemenea, cunoscuți tiomolibdați-K_2MoS_4 sau selenomolibdați-$(NH_4)_2MoSe_4$ izomeri cu sulfații. Tiocromații se prepară prin topirea Na_2CrO_4 cu Na_2CO_3 și S, în absența aerului, urmată de o dizolvare a topiturii răcite în apă. Se separă foițe hexagonale de $NaCrS_2$, roșii. Analog se poate sintetiza $K_4Cr_4S_7$.

Albastrul de molibden și de wolfram. O soluție apoasă acidă de molibdat sau de wolframat sau încă suspensii de MoO_3 sau WO_3 tratate cu reducători ca SO_2, Sn(II), N_2H_4, H_2S, conduc la obținerea de soluții albastru intens, foarte frumoase.

După cercetările recente, soluțiile albastre conțin oxizi și hidroxizi avînd compoziția nestoechiometrică ($MoO_{2,88} \cdot H_2O$; $MoO_{2,5}(OH)_{0,5}$; $MoO_2(OH)$ etc.) culoarea explicîndu-se prin prezența concomitentă de specii în două trepte de oxidare, +5 și +6.

Oxizii albaștri de wolfram sînt comparabili cu heteropolianionii existenți în soluție apoasă.

Bronzuri de wolfram. Dacă wolframații de sodiu sînt reduși cu H_2 la roșu, sau WO_3 cu Na în fază de vapori, se obține o substanță inertă, solidă, avînd aspectul bronzului și strălucire metalică.

Bronzurile de wolfram sînt nestoechiometrice, avînd formula Na_nWO_3, unde $0 < n \leqslant 1$. Culoarea lor variază de la galben-aur pentru $n = 0,9$, la albastru violet pentru $n \approx 0,3$. Bronzurile cu compoziția avînd $n \approx 0,3$ sînt extrem de inerte și bune conducătoare de electricitate, insolubile în apă și în acizi cu excepția HF.

Sînt oxidate de O_2 în prezența unei baze, cu formare de wolframați.



$$4NaWO_3 + 4NaOH + O_2 \longrightarrow 4NaWO_4 + 2H_2O$$

Din punct de vedere structural, bronzurile de wolfram sînt privite ca faze imperfecte, avînd structura perovskitului.

Proprietățile lor semimetalice sînt asociate faptului că în rețeaua lor nu se poate face distincție între W(V) și W(VI) și că toți atomii de wolfram par să fie echivalenți.

Electronii suplimentari — în comparație cu WO_3 — sînt distribuiți în toată rețeaua, delocalizați în benzi energetice similare ale metalelor.

Izo- și heteropoliacizi și sărurile lor. O particularitate foarte importantă a chimiei molibdenului și wolframului este constituită din formarea speciilor polimere în care metalul se găsește sub formă de oxoanion și în stare de oxidare +6.

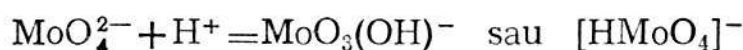
Se disting izopoliacizi, ionii lor și respectiv sărurile lor cînd în structura acestui compus este prezent un singur metal Mo sau W. Dacă intervin și atomii unui alt metal (P, Si, B, Nb, Ta, V etc.) compușii respectivi se numesc heteropolisăruri. Mai mult de 30 elemente pot exista în heteropoliacizi și respectiv în sărurile acestora.

Atît în izo- cît și în heteropolianioni se disting grupe octaedrice MoO_6 și respectiv WO_6; ținînd seama de faptul că se pleacă de la un anion tetraedric de MoO_4^{2-} rezultă că formarea unui polianion implică creșterea numărului de coordinație.

Proprietățile speciilor condensate (polimeri) găsindu-se în soluție sau în stare solidă sînt mult studiate în ultimul timp, în special problemele lor structurale.

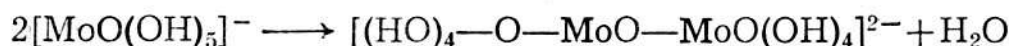
Ideea după care trebuie să existe identitate între speciile existente în cristale și în soluție apoasă a fost infirmată.

Sinteza izopoliacizilor se realizează plecîndu-se de la MoO_4^{2-} sau WO_4^{2-} prin adiție de protoni:



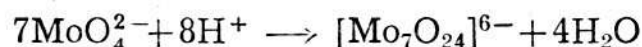
$$MoO_4^{2-} + H^+ = MoO_3(OH)^- \quad \text{sau} \quad [HMoO_4]^-$$

În acest moment se presupune că coordinarea a 2 molecule de apă va conduce la formarea $[MoO(OH)_5]^-$. Grupa MoO este cunoscută ca avînd un efect *trans* puternic, ceea ce ușurează formarea punților de oxigen, proces detectabil de la pH=6.



$$2[MoO(OH)_5]^- \longrightarrow [(HO)_4{-}O{-}MoO{-}MoO(OH)_4]^{2-} + H_2O$$

Condensarea anionilor conduce la formarea de ion paramolibdat $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ ion ce există și în cristale (denumit *ion hepta*)



$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \longrightarrow [Mo_7O_{24}]^{6-} + 4H_2O$$

ca și formarea de *ioni octa* în soluții mai acide $[Mo_8O_{26}]^{4-}$.

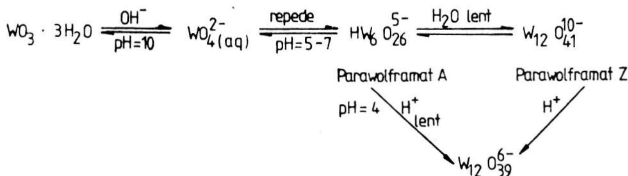
Este interesant de remarcat că nu se mai acceptă azi condensarea în trepte continue a ionilor molibdat și wolframat, ci obținerea directă a speciilor hepta și octa în echilibru.

Ionul dimolibdat (numire încă utilizată în literatură) nu are analogie cu ionul dicromat; acesta din urmă are existență individuală în soluții, dar ionul dimolibdat este în realitate un amestec de molibdat normal și de heptamolibdat, cristalizabil la pH=5—6, cu o compoziție $Na_2O \cdot 2MoO_3 \cdot nH_2O$. Trimolibdații, cu formula generală $\overset{I}{M}_2O \cdot 3MoO_3 \cdot nH_2O$, se pare că ar conține ionul paramolibdat, avînd deci 7 sau 8 atomi de Mo, în timp ce așa-numitul *ion tetramolibdat,* presupus a fi obținut la tratarea soluțiilor concentrate de molibdați alcalini cu 1,5 moli HCl pe fiecare mol de molibdat, conține doar ioni octamolibdat ($Mo_8O_{26}^{4-}$). De remarcat că octamolibdații sînt preparați într-un raport molar HCl — molibdat de 1,75:1.

În soluții foarte acide, speciile hepta și octa se depolimerizează astfel încît în HCl 6 n se formează întotdeauna MoO_2Cl_2 sau un dimer $Cl_2O—Mo—O_2—MoOCl_2$.

Procesele de polimerizare încep și la ionul cromat dar se opresc cu formarea unui ion dicromat, poate din cauza dimensiunilor mici ale cromului.

Tendința de a forma polianioni este încă mai marcată la wolfram. Astfel, în afara speciilor hexa se obțin specii *dodeca* ($W_{12}O_{41}^{10-}$ în următoarelor echilibre:



mai ales la concentrații mari de wolframat în soluție, cum ar fi de exemplu, la prăjirea wolframatului cu carbonat de sodiu urmată de extracția cu apă, cînd sînt prezente întotdeauna, în cea mai mare cantitate, specii *dodeca* ($W_{12}O_{41}^{10-}$, iar cristalele separate au compoziția $Na_{10}W_{12}O_{41}\cdot 28H_2O$.

Cea mai importantă specie este parawolframatul Z care cristalizează sub formă de cristale mari, dintr-o soluție de Na_2WO_4 cu HCl aflate într-un raport molar 1 : 1,167.

Soluțiile apoase ale acestei sări conțin doar $W_{12}O_{41}^{10-}$ ce hidrolizează lent, formînd un amestec de specii $W_{12}O_{41}^{10-}$ cu parawolframatul A, $HW_6O_{26}^{5-}$, exact ca în cazul acidifierii directe a unui wolframat normal.

Se pot găsi în literatură diferite formulări pentru ionii dodecawolframat, din cauza hidratării cu un număr de molecule de apă care nu este întotdeauna binecunoscut.

Sarea cristalină $(NH_4)_{10}\cdot W_{12}O_{41}\cdot 11H_2O$ conține ionul $W_{12}O_{42}H_2^{10-}$și, în structură, unități WO_6.

Heteropoliacizi. Se cunosc mai mulți heteropolimolibdați, cei mai importanți fiind cei din seria dodeca, și, în sfîrșit, cei din seria hexa.

Heteropoliacizii și sărurile lor se prepară prin adăugarea unui acid mineral unei soluții fierbinți ce conține MoO_3 sau WO_3, împreună cu un anion străin ca PO_4^{3-} SO_4^{2-} BO_3^{3-} ș.a. Lucrîndu-se în soluții foarte concentrate, se formează predominant compușii din seria dodeca: $H_3[PMo_{12}O_{40}]$, $H_8[Co_2W_{12}O_{42}]$, $H_8[CeMo_{12}O_{42}]$. Heteropoliacizii ca și heteropolisărurile cationilor mici, chiar a metalelor grele, sînt solubile în apă, în timp ce sărurile cationilor mari — Pb^{2+}, Ba^{2+} sau a celor de amoniu, arsoniu sau fosfoniu substituite, R_4N^+, R_4As^+, R_4P^+, sînt insolubile separîndu-se din soluțiile apoase sub formă de cristalohidrați. Numărul moleculelor de apă

Heteropolianioni mai importanţi, exemple de eteropolisăruri şi nomenclatura lor după IUPAC

Raport atomi: Hetero-Mo (W)	Exemple	
1 : 6	$[FeMo_6O_{24}]^{9-}$	În loc de Fe(III) poate fi: Co(III), Al(III), Cr(III), Rh(III).
1 : 2	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	În loc de P(V) poate fi: As(V).
	$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$	În loc de Si(IV) poate fi: Ge(IV), Ti(IV), Zr(IV).
2 : 18	$[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$	În loc de P(V) poate fi As(V).
2 : 6	$[CoMo_6O_{24}]^{10-}$	În loc de Co(II) poate fi Ni(II), Mn(II), Cu(II).
	$(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$	12 — molibdofosfat de amoniu sau dodeca-molibdofosfat de amoniu
	$H_4[SiMo_{12}O_{40}]$	— acid dodeca-molibdatosilicic sau acidul 12-molibdatosilicic
	$H_5[BW_{12}O_{40}]$	— acid dodecawolframatoboric sau acid 12-wolframatoboric
	$K_8[Co\ W_{12}O_{42}]$	— dimerul 6-wolframcobaltat de K sau dimerul hexawolframacobaltatului II octapotasic.

$K_6[H_2(W_3O_{10})_4]\cdot 18H_2O$ hexagonal, izomorf cu $K_4[Si(W_3O_{10})_4]\cdot 18H_2O$.
$Ba_2[H_2(W_3O_{10})_4]\cdot 27H_2O$, tetragonal, izomorf cu $Ba_{2.5}[B(W_3O_{10})_4\cdot 27H_2O$.
$H_6[H_2(W_3O_{10})_4]\cdot 24H_2O$ trigonal, izomorf cu $H_3[P(W_3O_{10})_4]\cdot 24H_2O$.

este variabil, după cum se poate constata şi din datele tabelului 22.7 în care sînt prezentaţi principalii anioni de heteropoliacizi şi compoziţia heteropolisărurilor împreună cu nomenclatura IUPAC.

Structura heteropoliacizilor, dovedită roentgenografic, este aceea de cluster, fiecare cluster fiind constituit din 4 grupe de cîte 3 octaedri de WO_6. În fiecare grupă un atom de oxigen aparţine concomitent la 3 octaedri.

Grupele de octaedri sînt ordonate prin intermediul atomilor de oxigen comuni, astfel încît 4 atomi de oxigen se găsesc în colţurile unui tetraedru central. În mijlocul tetraedrului central se găseşte heteroatomul.

Moleculele de apă sînt diferit ordonate şi au o mare importanţă pentru geometria cristalului. Astfel, pentahidraţii cristalizează în sistemul cubic, 14-hidraţii — triclin, iar 24-hidraţii — tetragonal. Gruparea complexă anionică rămîne neschimbată la toţi aceşti hidraţi. Dar dacă 29-hidratul este cubic, 30-hidratul este tetragonal. În schimb înlocuirea heteroatomului central nu modifică geometria cristalului.

Heteropoliacizii au găsit o mare importanţă nu numai teoretică dar şi practică, cum ar fi în chimia analitică. Astfel, precipitatul galben care se obţine în testul de caracterizare al unui fosfat cu ajutorul molibdatului de amoniu este $(NH_4)_2\ H(PMo_{12}O_{40})\cdot H_2O$. În analiza cantitativă se spală precipitatul cu soluţie de NH_4NO_3 diluat, cînd el se transformă în $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$, care este compoziţia precipitatului în analiza cantitativă a fosforului.

Heteropolisărurile bazelor organice, cum ar fi cele ale cationilor de coloranți trifenilmetanici, metinici etc. au interesante aplicații în sinteza coloranților respectivi sau în dozarea bazelor (G. C. Constantinescu ș.a., 1983).

Combinații complexe. Cromul se distinge prin capacitatea de a forma imens de multe combinații complexe, cu deosebire în stare de oxidare +3. S-au semnalat pînă în prezent multe mii de complecși cu configurație d^4, cu cromul (III), hexacoordinat și care pot fi izolați datorită inerției lor chimice.

Din această categorie face parte ionul $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, studiat deja, aminele complexe, sau anionii complecși. Cea mai cuprinzătoare și mai bine studiată clasă de combinații complexe o reprezintă aminele complexe ale cromului +3. Această clasă conține următoarele tipuri principale:

Amine:	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$
Aquo-amine:	$[Cr(NH_3)_{6-n}(H_2O)_n]^{3+}$, unde $n=0, 1, 2, 3, 4$ sau 6
Acido-amine:	$[Cr(NH_3)_{6-n}Rn]^{(3-n)+}$, unde $n=1, 2, 3, 4$ sau 6
Acido-aquo-amine:	$[Cr(NH_3)_{6-m-n}(H_2P)_nR_m]^{(3-m)+}$

În aceste formule tip, NH_3 poate fi înlocuit cu o jumătate dintr-un ligand bidentat, cum este etilendiamina, în care caz cationul complex se va formula $[Cr\ en_3]^{3+}$. Restul acid R reprezintă un anion halogenură, F^-, Cl^-, Br^-, I^--pseudohalogenură NCS^- sau CN^- ionul nitrit NO_2^- sau sulfat SO_4^{2-} (tabelul 22.8.).

Legătura crom-amoniac este deosebit de puternică, astfel că dizolvarea în apă a complecșilor ce conțin ionul $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ nu conduce imediat la distrugerea sa, ci el rămîne ca ion complex în soluție. Lent, în timp, se produce o substituție a moleculelor de amoniac cu molecule de apă, substituție ce decurge treptat, astfel încît se poate separa toată seria de aquoaminocomplecși.

Printre aminele complexe ale cromului se pot găsi exemple pentru absolut toate formele de izomerie ale complecșilor.

Peroxocromați cu formula $M_3^ICrO_8$, deci cu Cr(V), se pot prepara tratînd un cromat alcalin în prezență de $KOH_{(aq)}$ cu H_2O_2 30%. Se obțin cristale roșu închis-brune, paramagnetice, ce conțin un electron celibatar și posedă o structură D_{2d} quasidodecaedrică.

Tot prin acțiunea H_2O_2 asupra soluțiilor apoase de CrO_3 care conțin etilen-diamină sau alte amine, se formează aminele complexe de crom (IV) ca spre exemplu $[Cr\ en(H_2O)\ (O_2)_2]H_2O$, de culoare verde-oliv.

Acest compus este utilizat, de obicei, pentru a prepara amine complexe de crom (III). (D. House ș.a., 1967).

Dintre pseudohalogenurile complexe ale cromului notăm sarea lui *Reinecke* — $NH_4[Cr(NH_3)_2\ (SCN)_4]H_2O$, care se obține adăugînd lent dicromat de amoniu — $(NH_4)_2\ Cr_2O_7$ la tiocianat de amoniu topit — NH_4SCN apoi spălînd și recristalizînd produsul în alcool.

Tabelul 22.8

Tipuri de complecşi aminici ai cromului (III)

	a	b	c	d	e	f	g
A	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	$[Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	$[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$	$[Cr(NH_3)_3(H_2O)_3]^{3+}$	$[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$	—	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$
B	$[Cr(NH_3)_5R]^{2+}$	$[Cr(NH_3)_3(H_2O)_2R]^{2+}$	$[Cr(NH_3)_3(H_2O)_2R]^{2+}$	$[Cr(NH_3)_2(H_2O)_3R]^{2+}$	—	$[Cr(H_2O)_5R]^{2+}$	
C	$[Cr(NH_3)_4R_2]^{+}$	$[Cr(NH_3)_3(H_2O)R_2]^{+}$	$[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2R_2]^{+}$	—	$[Cr(H_2O)_4R_2]$		
D	$[Cr(NH_3)_2R_4]^{-}$	—	$[Cr(H_2O)_2R_4]^{-}$				
E	—	$[Cr(H_2O)R_5]^{2-}$					
F	$[CrR_6]^{3-}$						

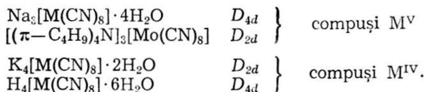
Sarea lui *Reinecke* este larg utilizată în chimia analitică datorită reacțiilor cantitative pe care le dă cu cationii voluminoși organici sau minerali.

Pulberea cristalină roșu închis de $MoCl_3$, obținută la trecerea $MoCl_5$ peste molibden încălzit, este insolubilă în apă și HCl. Realizîndu-se electroliza MoO_3 în soluție de HCl conc., se obține o soluție roșu purpuriu, ce conține $[MoCl_6]^{3-}$ și din care se separă $M^I_3[MoCl_6]$ sau $M^I_3[MoCl_5\,H_2O]$ octaedrici, în funcție de condițiile în care se adaugă o sare a unui metal alcalin. Atît $MoCl_3$ cît și $MoBr_3$ formează aducți cu aminele, rezultînd neelectroliți cu stoechiometria $[MoCl_3am_3]$. Se cunosc și complecși cationici de tip $[Mo(dipy)_3]^{3+}$ și $[Mo(o\text{-}phen)_3]^{3+}$ precum și tiocianați complecși — $M^I_3[Mo(SCN)_6]$ de culoare galbenă sau roșie, izomorfi de multe ori cu tiocianați complecși ai cromului. Astfel, $(NH_4)_3[Mo(SCN)_6]\cdot 4H_2O$ sau compușii similari ai potasiului și sodiului se obțin ușor prin reducerea electrolitică a molibdatului de amoniu dizolvat în HCl conc. și în prezența de mult NH_4SCN.

Numărul de coordinație 7, rar pentru Mo, se întîlnește în $K_4[Mo(CN)_7]\cdot 2H_2O$ (R. C. Young, 1932).

Wolframul nu formează decît puțini complecși, în principal halogenuri complexe. Mo și W sînt reprezentați prin interesanți compuși octacoordinați conținînd ionul $[M(CN)_8]^{4-}$ sau $[M(CN)_8]^{3-}$. Octacianomolibdații și octacianowolframații sînt remarcabil de stabili termic și față de hidroliză. Structura acestor complecși depinde de liganzi, deoarece geometriile dodecaedrice (D_{2d}) sau antiprismatic tetragonal (D_{4d}) sînt energetic apropiate și au caracter fluctuant, trecînd ușor una în alta.

În stare solidă ionii $[M(CN)_8]^n$, unde M=Mo sau W și n=3, 4, au următoarele structuri: (L. C. D. Bok 1970, J. L. Hoand, 1970, B. J. Corden 1970, T. V. Long, 1971):



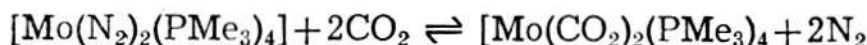
$Na_3[M(CN)_8]\cdot 4H_2O$ — D_{4d}
$[(\pi\text{—}C_4H_9)_4N]_3[Mo(CN)_8]$ — D_{2d}
} compuși M^V

$K_4[M(CN)_8]\cdot 2H_2O$ — D_{2d}
$H_4[M(CN)_8]\cdot 6H_2O$ — D_{4d}
} compuși M^{IV}.

Compuși element organici. Din multitudinea de complecși π ai Cr, Mo, W au fost prezentați dibenzencromul și carbonilii, în cap. 9. Hexacarbonilul de molibden are o chimie interesantă (redată succint în fig. 22.3). Reacționează cu clorul lichid la —78°C, formînd un produs galben, diamagnetic, cu formula $[Mo(CO)_4Cl_2]_x$, unde $x=2$ (probabil) și deci molibdenul este heptacoordinat. Acest compus reacționează foarte ușor cu donori ca trifenilarsina sau trifenilfosfina, dînd $[Mo(Ph_3P)_2(CO)_3Cl_2]$ tot heptacoordinat. Hexacarbonilul — $Mo(CO)_6$ schimbă de la 1 la 4 grupe CO cu donori ce conțin As, P, N. Aducții formați prin reacții cu Cl_2, Br_2 sau I_2 conduc la o multitudine de compuși cu molibdenul hexa- sau heptacoordinat și în stări de oxidare +1, +2, +3. Hexacarbonilul de molibden și cel de wolfram sînt utilizați drept catalizatori ai reacțiilor de metateză a olefinelor, cu foarte bune rezultate.

Legarea moleculelor neutre, ca cea de N_2 sau de CO_2, direct de atomul de molibden este posibilă.

În 1984 s-a reușit sinteza unui compus solid, galben, stabil în aer pînă la 50°C, plecîndu-se de la *cis* — $Mo(N_2)_2$ $(PMe_3)_4$ cu CO_2 gaz:



$$[Mo(N_2)_2(PMe_3)_4] + 2CO_2 \rightleftharpoons [Mo(CO_2)_2(PMe_3)_4 + 2N_2$$

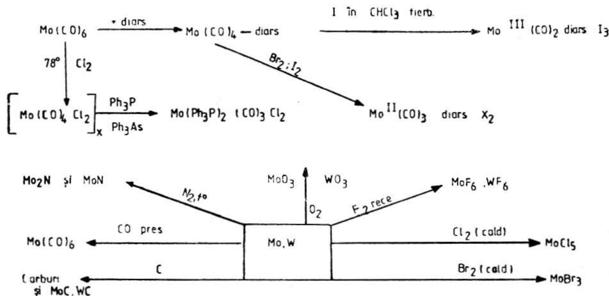
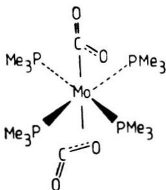


Fig. 22.3. Hexacarbonilul de molibden.

Stabilitatea bună a complexului poate fi explicată prin echilibrarea efectelor sterice și electronice ale liganzilor în *trans*, deși s-a plecat de la un compus *cis*. Într-adevăr, deși nu s-a reușit încă sinteza unor cristale necesare analizei *Roentgen*, cercetările efectuate cu ^{13}C și ^{31}P în IR și în RMN atestă o configurație *trans*.



Capitolul 23

GRUPA VII B. MANGAN, TECHNEȚIU, RENIU

23.1. CARACTERISTICI GENERALE

Din configurația electronică se justifică cu ușurință caracterul metalic și variabilitatea stărilor de oxidare ale acestor elemente (tabelul 23.1) care formează o grupă mai neomogenă decît precedentele, manganul distingîndu-se de technețiu și reniu prin complexitatea chimiei sale.

Starea de oxidare +2 este stabilă la mangan, dar nu este caracteristică pentru technețiu și reniu la care există numai stabilizată prin legături π sau complecși π. În schimb, starea de oxidare +7 este cea mai stabilă la Tc și Re. Astfel, combinațiile manganului în starea de oxidare +7, cum este $KMnO_4$, sînt oxidanți puternici, pe cînd perrenații și pertechnații sînt foarte stabili. Starea de oxidare +6 este, de asemenea, caracteristică la Re și Te.

Și în această grupă, în combinațiile stărilor inferioare de oxidare predomină caracterul metalic, iar în combinațiile stărilor de oxidare superioare, caracterul nemetalic. De exemplu, oxizii M_2O_7 sînt anhidride ale acizilor HMO_4, iar halogenurile sînt compuși covalenți. Densitățile, energiile de ionizare, temperaturile de topire și fierbere sînt normale pentru poziția acestor elemente în sistemul periodic. Multe proprietăți ale reniului și technețiului se aseamănă (avînd razele metalice aproape egale 136 și respectiv 137 pm), însă diferă în unele privințe față de mangan. Diferențierea se concretizează în stabilitatea stărilor de oxidare (fig. 23.1) și formarea unor anumite tipuri de combinații etc.

Manganul pur este cenușiu, asemănător ferului, însă mult mai dur și mai casant decît acesta. Technețiul este argintiu strălucitor, iar reniul are aspectul platinei. Sînt metale grele cu puncte de topire și de fierbere foarte ridicate. Re este, după W, cel mai greu fuzibil dintre metale.

Manganul există în mai multe varietăți cristaline:

α-Mn cubic, stabil între 94—727°C, are duritate mare, este casant și fragil;

β-Mn cubic, stabil între 727 și 1 100°C, are însușiri mecanice intermediare între α-Mn și γ-Mn;

Tabelul 23.1

Proprietăți atomice și fizice ale Mn, Tc, Re

Proprietate \ Element	Mn	Tc	Re
Proprietăți atomice			
Număr atomic	25	43	75
Masă atomică	54,93	98,91	186,22
Configurație electronică	$[Ar]3d^5 4s^2$	$[Kr]4d^5 s^2$	$[Xe]5d^5 6s^2$
Stări de oxidare	—1, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7		
Raza metalică după *Pauling*, pm	126	135	137
Raza ionică M^{7+}, pm	46	56	77
Electronegativitatea după *Pauling*	1,5	1,9	1,9
Energie de ionizare, eV			
$M \rightarrow M^+$	7,43	7,28	7,87
$M^+ \rightarrow M^{2+}$	15,46	15,26	16,60
$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$	33,69	29,0	26,0
$M^{3+} \rightarrow M^{4+}$	53	43	38
$M^{5+} \rightarrow M^{6+}$	76	59	51
Proprietăți fizice			
Culoare în bloc metalic	gri		alb strălucitor
Densitate la 20°C, kg/m³	7440	11500	21040
Temperatura de topire, °C	1260	2150	3180
Temperatura de fierbere, °C	2150	—	5630
Conductivitate electrică (Hg=1)	5,5	—	3
Duritate (Scara *Mohs*)	5—6	—	7,4
Potențial redox E°, la 25°C [V]			
M/M^{2+}	—1,18	—0,24	—
M/M^{4+}	0,115	0,28	0,26
M/M^{7+}	0,78	0,47	0,36
M^{4+}/M^{7+}	1,69	0,73	0,51
Abundența în natură, %	0,085	—	$1 \cdot 10^{-7}$

γ-Mn stabil de la 1 100°C la T_{topire} (1 247°C), este plastic și rezistă la probele de îndoire, însă la temperaturi ridicate prezintă fisuri.

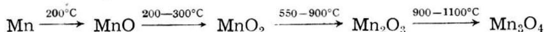
Proprietățile mecanice ale Re au fost studiate pe fire bimetalice care sînt casante și fragile la rece, dar se pot prelucra prin forjare la 800°C.

Principalele proprietăți fizice ale acestor metale sînt redate în tabelul 23.1.

23.2. REACȚII ALE ELEMENTELOR

Comportarea metalelor din grupa VII B față de agenții chimici depinde de starea lor de diviziune și de puritate. Reactivitatea chimică scade de la Mn, cel mai activ, la Re. La temperatură obișnuită pulberile metalelor se oxidează în aer obținîndu-se MnO și respectiv Tc_2O_7, Re_2O_7. La cald, aceste metale, sub formă de pulbere sau compacte, se combină cu aproape toate nemetalele. Metalele compacte se oxidează în aer nu-

mai la suprafață, acoperindu-se cu o peliculă fină, protectoare de oxizi, iar la cald Mn se transformă în oxizi:



$$Mn \xrightarrow{200°C} MnO \xrightarrow{200-300°C} MnO_2 \xrightarrow{550-900°C} Mn_2O_3 \xrightarrow{900-1100°C} Mn_3O_4$$

iar Tc și Re în Tc_2O_7 și respectiv Re_2O_7. Dacă aerul este umed se formează direct $Mn(OH)_2$, $HTcO_4$ și respectiv $HReO_4$.

Deși toate aceste metale reacționează la cald cu halogenii, totuși produsele de reacție diferă în privința stării de oxidare a metalului respectiv și a tipului de halogenură, Mn și Tc trec în MnX_2, TcX_4, iar Re cu fluorul trece în ReF_6, cu clorul se obține un amestec de $ReCl_5$, $ReCl_6$ și Re_3Cl_9, iar cu bromul formează Re_3Br_9.

Manganul pur reacționează lent cu apa la rece (fig. 23.1), iar la cald foarte repede, cu formare de $Mn(OH)_2$ și degajare de H_2. Re nu reacționează cu apa la temperatura obișnuită.

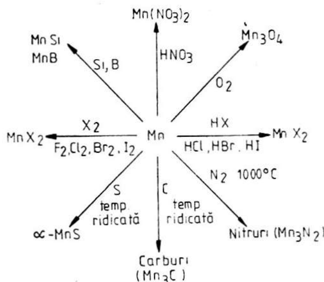


Fig. 23.1. Reactivitatea chimică a manganului.

Stabilitatea relativă a stărilor de oxidare este redată în figura 23.2.

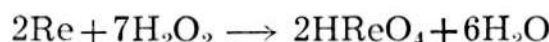
Deoarece Mn are potențialul redox — 1,18 V se dizolvă ușor în acizi minerali diluați, formînd săruri de Mn(II) și degajîndu-se H_2. Techețiul este atacat numai de HNO_3, apa regală și amestec de H_2SO_4+ $+HNO_3$ concentrați și, în contrast cu Re, nu se dizolvă în H_2O_2. Reniul este atacat de acizii oxidanți: HNO_3 diluat și concentrat, H_2SO_4 concentrat la cald, $HClO_4$ concentrat, apă de clor, apă de brom și H_2O_2:



$$3Re+7HNO_3 \longrightarrow 3HReO_4+7NO+2H_2O$$



$$2Re+7H_2SO_4 \longrightarrow 2HReO_4+7SO_2+6H_2O$$



$$2Re+7H_2O_2 \longrightarrow 2HReO_4+6H_2O$$

Mn nu reacționează cu soluțiile de hidroxizi alcalini, iar Re reacționează lent în prezența aerului.

Manganul reacționează cu KOH topit trecînd în K_2MnO_4, iar cu $KClO_4$ topit se transformă în $KMnO_4$.

La temperatură ridicată și presiune mare aceste metale interacționează cu CO formînd carbonili: $Mn(CO)_{10}$.

Cationul Mn^{2+}, roz, are mare stabilitate, fiind oxidat numai de oxidanți energici. Formează săruri, cum ar fi MnX_2 (X=anion monovalent) și anioni complecși: $[MnX_3]^-$, $[MnX_4]^{2-}$, $[MnX_6]^{4-}$. Cationul Mn^{3+}

este instabil, are caracter oxidant, hidrolizează cu ușurință la MnO(OH) și se disproporționează cu formare de MnO_2 și $Mn(OH)_2$.

Cationul Mn^{4+} este instabil în apă, cu separare de MnO_2. Se cunosc combinații complexe ale sale: $[MnF_5]^-$, $[Mn(CN)_8]^{4-}$ etc. Manganul în stare de oxidare +5 formează compuși foarte puțini și de stabilitate redusă: MnO_4^{3-}, $[MnF_6]^-$.

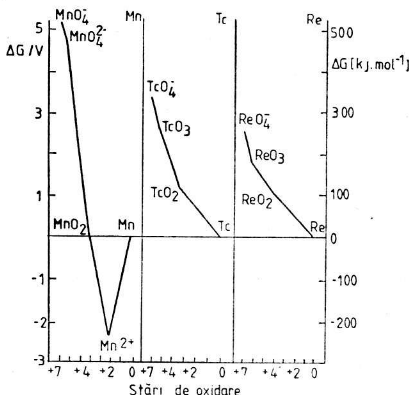
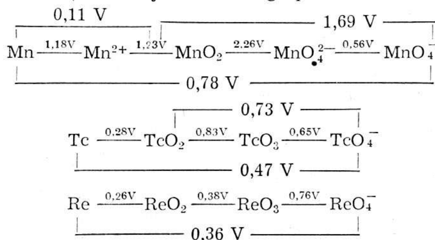


Fig. 23.2. Stabilitatea stărilor de oxidare funcție de energia liberă a Mn, Tc și Re la *p*H=0.

Manganul în starea de oxidare +7 formează compuși mai stabili decît în starea de oxidare +6 (MnO_4^- etc.), după cum rezultă și din existența speciilor în funcție de *p*H, prezentată în figura 23.3.

Proprietățile oxido-reducătoare evaluate după potențialele normale redox așază technețiul în mijlocul acestei grupe:



Din valorile potențialelor normale redox se observă că permanganații sînt oxidanți puternici însă la pertechnați și perrenați practic lipsește puterea de oxidare. Nu se cunosc compuși binari ai Tc(IV) și Re(IV), iar Re(III) formează halogenuri de tip trimer $Re_3Cl_{12}^{3-}$ cu legături Re—Re. Pentru Tc și Re stările de valență V și VI sînt instabile în soluții apoase, în absența liganzilor donori, compușii binari se pot obține numai în sol-

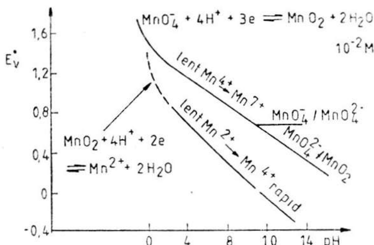


Fig. 23.3. Potențialul redox funcție de *p*H pentru diferite stări de oxidare ale manganului.

venți neapoși sau pe cale uscată. Pentru Tc și Re este caracteristic formarea de legături M—H în compuși ca ReH_9^{2-}, TcH_9^{2-} etc. Aceste hidruri complexe sînt cazuri unice printre metalele tranziționale, care se pot izola din soluții apoase.

23.3. STARE NATURALĂ

Manganul este unul din metalele mult răspîndite în scoarța terestră (foarte rar în stare nativă), iar reniul este foarte puțin răspîndit (nativ și în combinații). Technețiul, avînd toți izotopii radioactivi cu timpi de înjumătățire relativ mici, nu se găsește în natură (poate doar în cantități infime). El a fost obținut prin bombardarea unei plăci de molibden cu deuteroni de mare energie (Segré, 1937).

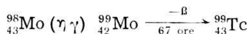
Minereurile cele mai importante ale manganului sînt cele oxidice: *piroluzit* (MnO_2), *hausmanit* (Mn_3O_4), *braunit* (Mn_2O_3), *manganit* MnO(OH), *rodocrosit* ($MnCO_3$). Cantități mari de minereuri de mangan se găsesc în U.R.S.S., India, Africa, Brazilia, Chile etc. La noi în țară se găsesc minereuri de mangan la Iacobeni, Cîrlibaba, Broșteni și în Banat.

Reniul se găsește în stare liberă în fierul meteoric și sub formă de combinații în mineralele altor elemente, foarte dispersat, în special în: *columbit* — (Fe, Mn) $(Nb, Ta)_2O_6$, *gadolinit* — $Y_2FeBe_2\ Si_2O_{10}$, *platină nativă*, *molibdenit* (conține $5 \cdot 10^{-5}$—$2 \cdot 10^{-3}$% reniu).

23.4. OBȚINEREA ELEMENTELOR

Utilizările manganului impun fabricarea de mari cantități de feromangan prin reducerea cu cocs a minereurilor oxidice de mangan, în amestec cu oxizi de fer în cuptoare electrice, sau mai recent, în furnale înalte. Manganul elementar se obține din $MnCl_2$, prin reducere cu Na (similar metalurgiei titanului), sau pur (99,9%) pe cale electrochimică din $MnSO_4$.

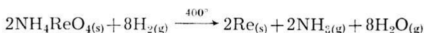
$^{99}_{43}Tc$ — cel mai stabil dintre cei 20 izotopi radioactivi ai technețiului, se poate obține prin reacția de bombardare a molibdenului cu deutoni, într-un ciclotron:



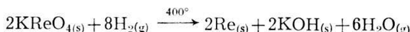
$$^{98}_{43}Mo\ (\eta\,\gamma)\ ^{99}_{42}Mo \xrightarrow[67\ ore]{-\beta} {}^{99}_{43}Tc$$

În prezent technețiul se mai obține și prin fisiunea uraniului.

Reniul metalic se obține prin reducerea perrenaților cu hidrogen:



$$2NH_4ReO_{4(s)} + 8H_{2(g)} \xrightarrow{400^\circ} 2Re_{(s)} + 2NH_{3(g)} + 8H_2O_{(g)}$$



$$2KReO_{4(s)} + 8H_{2(g)} \xrightarrow{400^\circ} 2Re_{(s)} + 2KOH_{(s)} + 6H_2O_{(g)}$$

Perrenații rezultă la oxidarea energică a concentratelor de reniu (rezidii de la metalurgia molibdenului sau a cuprului) cu HNO_3 conc. sau un alt oxidant. Din soluțiile apoase acide se mai poate precipita un perrenat de baze organice (G. C. Constantinescu și C. Constantinescu, 1981). După separarea prin filtrare, soluția apoasă este supusă unei extracții lichid-lichid cu benzen, perrenații de baze organice fiind solubili în solvenți organici. Prin tratare cu NH_3 se prepară NH_4ReO_4 și se recuperează baza organică care se recirculă la fel ca și benzenul. Se realizează, astfel, o extracție foarte avansată a reniului din soluții ($<10^{-5}$ moli$\cdot l^{-1}$).

23.5. UTILIZĂRI

Manganul se utilizează foarte mult în metalurgia fierului, ca dezoxidant și desulfurant al fontelor și oțelurilor. Ca dezoxidant este folosit feromanganul și aliajul Mn—Al—Si, cu 1% Mn. Oțelurile cu mangan au rezistență mare la coroziune, iar bronzurile cu mangan au proprietăți mecanice mai bune. Aliajele care includ mai mult de 30% Mn au rezistență mare și un coeficient mic de temperatură.

Manganul se folosește pentru acoperirea metalelor, fiind mai bun protector decît zincul, iar acoperirile cu mangan au duritate intermediară între crom și nichel.

Aliajul cu 84% Cu, 12% Mn și 4% Ni, numit *manganium*, are rezistență electrică foarte puțin influențată de temperatură și din cauza aceasta se folosește pentru confecționarea rezistențelor de precizie. Technețiul se utilizează pentru obținerea unor aliaje cu rezistență mare la

coroziune. Aliajele cu techneţiu vor găsi largi aplicaţii în domenii în care radioactivitatea nu este dăunătoare.

Datorită proprietăţilor mecanice superioare, a rezistenţei la temperaturi mari şi inactivitatea faţă de unii acizi a impus reniul ca un metal foarte preţuit în tehnică. Se foloseşte la filamente pentru becuri cu incandescenţă, la obţinerea aliajelor cu metale tranziţionale rezistente la numeroşi agenţi chimici, la confecţionarea contactelor şi întrerupătoarelor folosite în circuitele electronice. Reniul şi unii compuşi ai săi se utilizează în procesele catalitice de hidrogenare şi reducere.

23.6. COMBINAŢII ALE ELEMENTELOR

Tipurile de combinaţii corespunzătoare diferitelor stări de oxidare sînt prezentate în tabelul 23.2. După cum rezultă din acest tabel, compuşii elementelor în stările de oxidare —3, —2, —1, +1, +2, +3 (cu excepţia Mn^{2+}) sînt în număr foarte mic şi puţin stabili.

Pentru toate aceste metale, dar mai ales pentru mangan, se cunosc numeroase posibilităţi de trecere de la o stare de oxidare la alta. La mangan trecerea de la o stare de oxidare la alta este însoţită de modificări de culoare: incolor, roz, roşu, brun, negru, verde, violet.

Hidruri. Nu se cunosc compuşi definiţi ai acestor metale cu hidrogenul. Hidrogenul se solvă în mangan, solubilitate dependentă de temperatură şi de stările alotropice ale metalului.

Tabelul 23.2

Stări de oxidare şi stereochimia compuşilor Mn, Tc şi Re

Stare de oxidare	*NC*	Geometrie	Exemple
—3	4	Tetraedric	$Mn(NO_3)CO$
—2, —1	4	Plan pătrat	$(Mn(ftalocianin))^{2-}$, $(Mn(ftalocianin))^-$
—1	5	Bipiramidă trigonală	$(Mn(CO)_5)^-$, $(Mn(CO)_4PR_3)^-$, $(Re(CO)_5)^-$
0	6	Octaedric	$Tc_2(CO)_{10}$), $Re_2(CO)_{10}$
1	6	Octaedric	$Mn(CO)_5Cl$, $K_5(Mn(CN)_6)$, $Tc(CO)_5Cl$, $Re(CO)_5Cl$
2	6	Octaedric	$(Mn(H_2O)_6)^{2+}$, $(Mn(CN)_6)^{4-}$, $M(diars)_2Cl_2$ ($M=Tc^{2+}$, Re^+)
3	6	Octaedric	$Mnacac_3$, $(Mn(C_2O_4)_3)^{3-}$, $(Tc(diars)_2Cl_2$, R_2X_8
4	6	Octaedric	MnO_2, $Mn(SO_4)_2$, $MnCl_6^{2-}$, TcO_2, $(TcX_6)^{2-}$, $(ReCl_6)^{2-}$
5	4	Tetraedric	MnO_4^{3-}
5	6	Octaedric	$(TcF_6)^-$, $(ReOCl_5)^{2-}$, $ReOCl_3(PR_3)_2$
6	4	Tetraedric	MnO_4^{2-}
6	6	Octaedric	TcF_6, ReO_3, ReF_6
6	8	Dodecaedric	$K_2(Re(CN)_8)$
7	4	Tetraedric	MnO_4^-, MnO_3F, TcO_4^-, ReO_4^-, Re_2O_7, ReO_3Cl, $TcHg^{2-}$, $ReHg^{2-}$.

Tabelul 23.3

Halogenuri și oxohalogenuri de Mn, Tc, Re

Stare de oxidare	Mangan	Technețiu	Reniu
+2	MnF_2, $MnCl_2$, $MnBr_2$, MnJ_2	—	ReI_2
+3	MnF_3		$ReCl_3$, $ReBr_3$, ReI_3
+4	MnF_4	$TcCl_4$	ReX_4
+5	—	$TcOBr_3$	ReF_5, $ReBr_5$, $ReCl_5$, $ReOF_3$
+6	—	TcF_6, $TcCl_6$	ReF_6, $ReCl_6$, $ReOF_4$, $ReOCl_4$, $ReOBr_4$
+7	MnO_3F	TcO_3F, TcO_3Cl	ReF_7 $ReOF_5$, ReO_2F_3

Tc și Re nu formează compuși binari cu hidrogenul, însă se cunosc compuși de formulă K_2ReH_9, K_2ReH_9, $K[ReH_3(OH)_3(H_2O)]$, cu legături Tc—H respectiv Re—H. Compușii techneţiului sînt mai puțin stabili decît cei similari ai reniului. Acești compuși se descompun ușor în aer umed, deoarece prezintă caracter reducător, dar sînt stabili în soluții puternic alcaline.

Halogenuri și oxohalogenuri. Mn, Tc și Re formează relativ numeroase halogenuri (tabelul 23.3).

Dihalogenurile — TcX_2 și ReX_2 — sînt extrem de instabile în comparație cu MnX_2 care sînt stabile. Cu excepția MnF_2, care se descompune hidrolitic formînd oxofluorură insolubilă, celelalte dihalogenuri ale manganului sînt solubile. Toate diahalogenurile se pot obține prin acțiunea hidracizilor respectivi asupra Mn. În tabelul 23.4 se prezintă metode de preparare și proprietăți ale principalelor halogenuri.

MnF_3, solid, roșu formează frecvent numeroși fluorocomplecși cu stoechiometria $M[MnF_4]$, $M_2[MnF_5]$ și $M_3[MnF_6]$, unde $M{=}NH_4^+$, Li^+, Na^+, K^+, Cs^+.

Deosebit de interesante sînt trihalogenurile reniului, toate trimerizate cu stoechiometrie generală Re_3X_9. Sînt compuși cluster cu legături Re—Re de 248 pm. Structura cluster a Re_3X_9 este deosebit de stabilă, ea menținîndu-se în stare de vapori chiar la temperaturi de circa 600°C. Compușii Re_3X_9 se pot dizolva în HCl sau HBr conc. Speciile în soluție nu sînt bine cunoscute dar adăugarea de cationi monovalenți conduce la obținerea de complecși cu stoechiometrii neobișnuite, $M_3[Re_3Cl_{12}]$; $M_2[Re_3Cl_{11}]$; $M[Re_3Cl_{10}]$), în care se recunosc imediat unitățile Re_3Cl_9 foarte stabile.

Dintre halogenurile MnX_4 se cunoaște MnF_4, care există numai în soluție și $MnCl_4$ care la —10°C se descompune în $MnCl_2$ și Cl_2, iar în apă hidrolizează la $MnO_2\cdot 2H_2O$. Halogenocomplecșii—$M^I[MnX_5]$ și $M^I_2[MnX_6]$ sînt mai stabili decît MnX_4 ($X{=}F, Cl$). La techneţiu se cunoaște numai $TcCl_4$, cristale roșii disociabile la cald.

Halogenuri de Mn, Tc, Re

Halogenura	Sinteză	Proprietăți
$MnCl_2$, $MnBr_2$, MnI_2	Dizolvarea metalului în HCl, HBr, HI	Cristalohidrați roz-pal, solubili în apă
MnF_3	$2MnI_2+3F_2 \rightarrow 2MnF_3+2MnI_2$	Instabil termic, se descompune în MnF_2 și F_2. Cu apa formează MnF_2 mai puțin solubilă și MnO_2
$ReBr_3$	$Re+Br_2 \xrightarrow{300°C} ReBr_3$	Cristale verde închis
MnF_4	$MnF_2+F_2 \xrightarrow{400°} MnF_4$	Albastră, instabilă, se descompune repede în MnF_3 și F_2
$ReBr_4$, ReI_4	$HReO_4+HBr \rightarrow ReBr_4+H_2O$ $HReO_4+HI \rightarrow ReI_4+H_2O$	
$ReCl_5(Re_2Cl_{10})$	$Re+Cl_2 \xrightarrow{\text{încălzire}} ReCl_5$	Încălzită în atmosferă inertă trece în $ReCl_3$
ReF_6	$Re+F_2 \xrightarrow{1\ \text{atm},\ 125°C} ReF_6$	Hidrolizează repede formînd ReO_2, $HReO_4$ și HF
ReF_7 — halogenura în cea mai înaltă stare de oxidare pe care o cunoaștem	$Re+F_2 \xrightarrow{\text{pres. redusă}} ReF_7$	Solid galben-pal, solubil în HF lichid, ReF_7 rămînînd sub formă de molecule.

Deoarece starea de oxidare +4 este mai caracteristică la Re, tetrahalogenurile de reniu sînt mai stabile decît cele de mangan.

Tetrahalogenurile reniului sînt produse solide colorate: ReF_4 — albastru, Re_3Cl_{12} — negru, $ReBr_4$ — roșu, ReI_4 — negru.

Toate aceste halogenuri trec în $ReO_2 \cdot 2H_2O$, iar cu halogenurile alcaline formează complecși de formulă $M[ReX_6]$ (X=F, Cl, Br, I). Dintre elementele grupei VII B numai Tc și Re formează hexahalogenuri: TcF_6, $TcCl_6$, ReF_6 și $ReCl_6$ de la care derivă oxohalogenurile $TcOX_4$ (X=Cl, Br), $ReOX_4$ (X=F, Cl, Br) și ReO_2X_2 (X=F, Br) și halogenurile complexe: $M_2[ReF_8]$, $M[ReOF_5]$.

Dintre MX_7, cea mai înaltă stare de oxidare cunoscută pentru halogenuri este cunoscută doar ReF_7, preparată prin reacția dintre Re și F_2 la presiune redusă; este un solid de culoare galben-palid. Se cunosc însă oxohalogenuri: $ReOF_5$, ReO_3F, ReO_3Cl, ReO_3Br substanțe solide alb-galbene, în afară de ReO_3Cl lichid incolor. Toate hidrolizează trecînd în $HReO_4$ și HX.

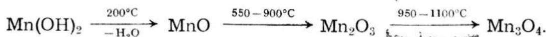
Oxizi și oxocompuși. Sînt cunoscuți numeroși oxizi ai acestor metale (tabelul 23.5). Manganul posedă mulți oxizi nestoechiometrici. O parte din acești oxizi se găsesc în natură (MnO, Mn_2O_3, MnO_2). Se pot obține prin diferite metode și tehnici de lucru: calcinarea unor compuși (hidro-

Tabelul 23.5

Oxizii metalelor din grupa VII B

Stări de oxidare	Formula	Forma cristalină și aspect	Exemple de reacții
+1	Re_2O	Necunoscută	Instabil
+2	MnO	Cristale verzi tip NaCl	$MnO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{300^\circ C} MnO_2$
	ReO	Necunoscută	Instabil
+3	Mn_2O_3	Pulbere de culoare neagră	$3Mn_2O_3 \xrightarrow{1\,100^\circ C} 2Mn_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$ Au caracter bazic și acid, formînd $M^{II}(Mn_2O_4)$ sau $M^{III}(MnO_3)$
+4	MnO_2	Pulbere neagră	Formează oxizi micști de compoziție variabilă puțin cunoscută. Este oxidant. $MnO_2 + 4HCl \rightarrow$ $\rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$
	TcO_2	Pulbere neagră	$2TcO_2 + 3H_2O_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaTcO_4 + 4H_2O$
	ReO_2	Pulbere cristalină neagră-brună tip rutil	$2ReO_2 + 3H_2O_2 \rightarrow 2HReO_4 + 2H_2O$
+5	Re_2O_5	Pulbere albastră	$Re_2O_5 \xrightarrow{200^\circ C} ReO_2 + \frac{1}{2}O_2$
+6	MnO_3	Pulbere roșie	$MnO_3 \xrightarrow{50^\circ C} MnO_2 + \frac{1}{2}O_2$ $MnO_3 + H_2O = HMnO_4 + MnO_2$ $MnO_3 + 6HCl = MnCl_2 + 2Cl_2 + 3H_2O$
	TcO_3	Pulbere purpurie	Instabil
	ReO_3	Cristale roșii	$2ReO_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{110^\circ C} Re_2O_7$ $3ReO_3 + 4NaOH \xrightarrow{H_2O} 2NaReO_4 + Na_2ReO_3 + 2H_2O$
+7	Mn_2O_7	Cristale verzi	Oxidant puternic $Mn_2O_7 \xrightarrow{t^\circ C} 2MnO_2 + \frac{3}{2}O_2$
	Tc_2O_7	Cristale galbene	Oxidant mai puternic decît Re_2O_7 $Tc_2O_7 + H_2O = 2HTcO_4$
	Re_2O_7	Cristale hexagonale galbene	$Re_2O_7 + H_2O = 2HReO_4$

xizi, azotați, carbonați etc.), oxidarea metalelor, oxidarea sau reducerea unor oxizi și compuși (tabelul 23.5). De exemplu, la mangan, se obțin următorii oxizi prin încălzire în aer:



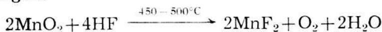
$$Mn(OH)_2 \xrightarrow[-H_2O]{200^\circ C} MnO \xrightarrow{550-900^\circ C} Mn_2O_3 \xrightarrow{950-1100^\circ C} Mn_3O_4.$$

MnO există și ca mineral-*manganozit*; este cristalin, de culoare verde-gri, greu solubil în apă și prezintă caracter bazic.

Mn_2O_3 este o pulbere de culoare neagră cu proprietăți amfotere, formînd oxizi micști tip spinel ($M^{II}Mn_2O_4$) sau tip perowskit ($M^{III}MnO_3$), în care M^{II}=Zn, Co, Ni și M^{III}=La, Ce, Pr. Nd.

Cel mai important oxid al manganului este MnO_2, care poate fi obținut prin calcinarea în aer a $Mn(NO_3)_2$ pînă la 550°C sau pe cale umedă prin reducerea soluției de $KMnO_4$ (în mediu neutru sau slab bazic). Este o pulbere neagră, insolubilă în apă, stabilă la aer.

Dioxidul de mangan se comportă ca oxidant în mediu acid față de agenții reducători: H_2, H_2S, C, CO, SO_2, halogeni, NH_3 etc., și ca reducător în mediu bazic în acțiune cu oxidanți energici: oxigen, azotați, clor etc. Reprezintă materia primă cea mai folosită pentru sinteza altor compuși cu mangan:



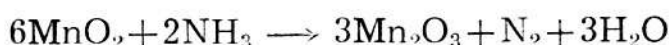
$$2MnO_2+4HF \xrightarrow{450-500°C} 2MnF_2+O_2+2H_2O$$



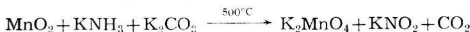
$$MnO_2+4HCl \xrightarrow{90°C} MnCl_2+Cl_2+2H_2O$$



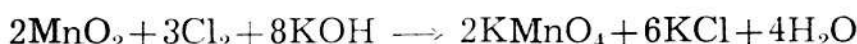
$$2MnO_2+3H_2S+3O_2 \longrightarrow MnSO_4+MnS_2O_3+3H_2O$$



$$6MnO_2+2NH_3 \longrightarrow 3Mn_2O_3+N_2+3H_2O$$



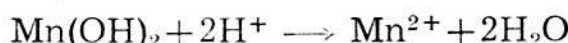
$$MnO_2+KNH_3+K_2CO_3 \xrightarrow{500°C} K_2MnO_4+KNO_2+CO_2$$



$$2MnO_2+3Cl_2+8KOH \longrightarrow 2KMnO_4+6KCl+4H_2O$$

Mn_2O_7 rezultă prin tratarea $KMnO_4$ cu H_2SO_4 concentrat. Este un produs cristalin de culoare verde, stabil sub 0°C, dar care se descompune cu explozie peste această temperatură, în MnO_2 și O_2. Este un oxidant foarte energic.

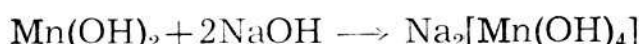
$Mn(OH)_2$ rezultă ca precipitat alb gelatinos, din interacțiunea sărurilor de Mn^{2+} cu hidroxizii alcalini. Este un hidroxid definit, solubil în acizi, săruri de amoniu și soluții concentrate de alcalii:



$$Mn(OH)_2+2H^+ \longrightarrow Mn^{2+}+2H_2O$$



$$Mn(OH)_2+2NH_4^+ \longrightarrow Mn^{2+}+2(NH_4^++OH^-)$$



$$Mn(OH)_2+2NaOH \longrightarrow Na_2[Mn(OH)_4]$$

$Mn(OH)_2$ se oxidează ușor la aer formînd un amestec de produși de culoare brună-neagră: $MnO(OH)$, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4. Acidul manganic H_2MnO_4 nu este cunoscut în stare liberă.

Dintre compușii care conțin ionul manganat MnO_4^{2-} s-au izolat în stare pură numai Na_2MnO_4 și K_2MnO_4. Aceștia se obțin prin topirea MnO_2 sau a sărurilor de Mn^{2+} cu hidroxizi sau carbonați alcalini, în prezența aerului sau a unor oxidanți cum ar fi azotații alcalini:



$$MnSO_4+2Na_2CO_3+2KNO_3 \longrightarrow Na_2MnO_4+Na_2SO_4+2KNO_2+2CO_2$$



$$MnO_2+2KOH+1/2O_2 \longrightarrow K_2MnO_4+H_2O$$

Anionul MnO_4^{2-} are culoare verde și este stabil numai în soluție puternic bazică; în soluții neutre și acide, în absența oxidanților sau a reducătorilor, se disproporționează:



$$2MnO_4^{2-}+4H^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^-+MnO_2+2H_2O.$$

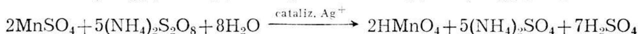
Manganații au acțiune oxidantă față de: S, H_2S, SO_2, Fe^{2+} etc. Acidul permanganic $HMnO_4$ nu se cunoaște în stare pură, însă poate fi obținut din $Ba(MnO_4)_2$ și H_2SO_4 sub formă de soluție pînă la concentrație de aproximativ 20%, după care se descompune în MnO_2, O_2 și H_2O.

$KMnO_4$ de culoare violetă aproape neagră este cea mai importantă sare a $HMnO_4$, putînd fi obținută prin acidularea soluției de K_2MnO_4 cu un acid slab (CO_2+H_2O).

Soluțiile apoase de MnO_4^- se pot obține prin oxidarea Mn^{2+} cu MnO_2 sau $(NH_4)_2S_2O_8$ în mediu acid:

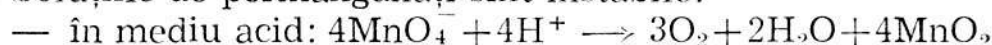


$$2Mn(NO_3)_2+5PbO_2+6HNO_3 \longrightarrow 2HMnO_4+5Pb(NO_3)_2+2H_2O$$



$$2MnSO_4+5(NH_4)_2S_2O_8+8H_2O \xrightarrow{\text{cataliz. } Ag^+} 2HMnO_4+5(NH_4)_2SO_4+7H_2SO_4$$

Soluțiile de permanganați sînt instabile:



— în mediu acid: $4MnO_4^-+4H^+ \longrightarrow 3O_2+2H_2O+4MnO_2$

— în mediu neutru sau slab alcalin descompunerea este lentă, dar este catalizată de lumină.

$KMnO_4$ are caracter oxidant, puterea sa de oxidare depinzînd de *p*H: în mediu acid $E^\circ=1{,}5$ eV, iar în mediu bazic $E^\circ=1{,}3$ (v. cap. 7).

Oxizii technețiului și ai reniului sînt mai puțin importanți decît ai manganului. TcO_2 este de culoare neagră și se obține prin descompunerea termică a NH_4TcO_4 sau Tc_2O_7 și deshidratarea în vacuum a $TcO_2 \cdot 2H_2O \cdot TcO_3$ se obține prin oxidarea Tc la 400—1 000°C sau prin descompunerea termică a TcO_3Br.

Tc_2O_7 se obține prin oxidarea Tc în exces de oxigen la 500°C. Tc_2O_7 solid, de culoare galbenă, conduce curentul electric însă în topitură este izolator (invers ca la Re_2O_7).

$HTcO_4$ se obține în soluție apoasă, prin acțiunea H_2O asupra Tc_2O_7 sau prin oxidarea TcO_2 cu $H_2O_2 \cdot HTcO_4$ este cristalin, de culoare roșie, foarte higroscopic și cu caracter puternic oxidant.

$Re_2O_3nH_2O$ este de culoare neagră și se obține prin interacțiunea Re_3Cl_9 cu soluții de hidroxizi alcalini, Re_2O_3 se oxidează ușor la $ReO_2 \cdot nH_2O \cdot ReO_2$ se prezintă sub formă de pulbere cristalină neagră-brună și se obține prin reducerea NH_4ReO_4 sau Re_2O_7 la 300°C sau prin reducerea Re_2O_7 cu Re.

Re_2O_5, de culoare albastru-închis, rezultă prin reducerea perrenaților alcalini în mediu de H_2SO_4.

ReO_3 se obține prin reducerea Re_2O_7 cu Re, ReO_2, C, CO, S sau $SO_2 \cdot ReO_3$, roșu purpuriu, are structură ca și MoO_3 sau CrO_3, este greu solubil în apă, HCl și în soluții diluate de hidroxizi alcalini.

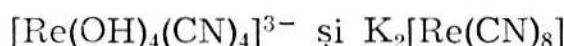
Re_2O_7 se prezintă sub forma de cristale galbene foarte higroscopice. Se obține prin oxidarea Re în aer sau atmosferă de oxigen lipsită de umiditate, la peste 150°C. Cu apa, Re_2O_7 formează acidul perrenic $HReO_4$, care are toate proprietățile unui acid foarte tare. Perrenații se prepară ușor prin reacțiile dintre soluțiile apoase de acid perrenic cu baze tari. Reacția de formare a perrenatului de tetrafenilarsoniu sau de baze cuaternare de amoniu servesc la analiza cantitativă a reniului (Constantinescu C. Gh. și C. Constantinescu, 1979, 1981).

Combinații complexe. Fiind metale tranziționale tipice, Mn, Tc și Re au mare capacitate de complexare, aproape în toate stările de oxidare pe care le au. Starea de oxidare +1 este reprezentată prin complecși halocianați $K_5[M(CN)_6]$ pentru fiecare din aceste metale. $K_5[Tc(CN)_6]$ se obține prin reducerea unui pertechnetat cu amalgam de potasiu, în prezența ionilor CN^-. Starea de oxidare +2 este rar întîlnită la Tc și Re, însă foarte stabilă la Mn, se întîlnește și în combinațiile complexe; Mn^{2+} se complexează cu ușurință cu β-dicetone, anioni halogenură, $C_2O_4^{2-}$, anioni ai acizilor organici și ai acizilor diorganofosfinici etc. $[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$, (MnEDTA), $[MnCl_4]^{2-}$ $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$, Mn $acac_2$ etc.

Polimerii de coordinație ai manganului cu anionul acidului difenilfosfinic, $[Mn(C_6H_5)_2PO_2]_n$, au stabilitate termică ridicată, descompunîndu-se la temperatura de peste 500°C (Roșca, 1977).

Starea de oxidare +3 este puțin întîlnită în combinațiile complexe ale acestor metale. De exemplu: Mn $acac_3$ $[MnEDTA]^-$, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ $[MnC_2O_4]^+$ etc. Technețiul, la fel ca și reniul, formează halogeno- și oxohalogenocomplecși care au fost deja prezentați anterior.

Reniul formează combinații complexe mai diverse decît technețiul. Printre acestea exemplificăm: $Re_3X_9L_3$, ReX_3L_3 (X=halogen, L=PPh_3, diarsină etc.).



$ReH_3(PPh_3)_4$, $ReCl_4(PPh_3)_3$, $Na[Re(CO)_4(CN)_2]$ etc.

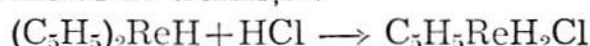
$TcO_2 \cdot 2H_2O$ se dizolvă în cianuri alcaline, pentru a forma $[Tc(OH)_3(CN)_4]^{3-}$. Sărurile $K_2[TcI_6]$ și KCN reacționează în metanol, formînd $K_2[Tc(CN)_6]$ de culoare roșu închis.

Aceleași reacții aplicate la compușii corespunzători ai Re conduc la complecși ai Re(V):

$$[Re(OH)_4(CN)_4]^{3-} \text{ și } K_2[Re(CN)_8]$$

Compuși element organici. Dihalogenurile de mangan reacționează cu ciclopentadieniura de sodiu formînd cristale brun-chihlimbariu de $(C_5H_5)_2Mn$, instabile în aer. Acest compus reacționează cu CO la înaltă presiune, formînd $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ diamagnetic, galben pal, asemănător cu ferocenul, putînd suporta substituții aromatice caracteristice pe ciclu. Reacționează cu difenil-acetilena pentru a forma compusul $(C_5H_5)Mn(CO)_2(PhC{\equiv}CPh)$, în care legătura cu metalul se face prin electronii π de la gruparea C≡C, care ocupă o poziție eliberată de CO.

Singurul compus organo-reniu—$(C_5H_5)ReH$ s-a obținut prin interacțiunea dintre C_5H_5—Na și $ReCl_5$ în soluție de tetrahidrofuran. Hidrogenul din acest compus este sub formă de hidrură H^- și nu ca H^+. În acest compus s-au identificat pentru prima dată caracteristicile unei legături între hidrogen și un metal de tranziție:



$$(C_5H_5)_2ReH + HCl \longrightarrow C_5H_5ReH_2Cl$$

Reacția între C_5H_5Na și $TcCl_4$ în soluție de tetrahidrofuran conduce la o soluție purpuriu, din care, dacă se reduce cu $NaBH_4$, se formează cristale de $(C_5H_5)_2Tc$ galbene instabile la aer și care nu mai prezintă legătura metal-hidrogen.

Aceste metale formează diverși carbonili și derivați ai lor (v. cap. 9).

GRUPA VIII B. FER, COBALT, NICHEL, RUTENIU, RHODIU, PALADIU, OSMIU, IRIDIU, PLATINA

24.1. CARACTERISTICI GENERALE

În grupa VIII B sînt încadrate nouă elemente cu caracter pronunțat metalic, din care trei constituie *familia ferului* sau *triada ferului*, formată din fer (Fe), cobalt (Co), nichel (Ni), iar șase *familia* sau *grupa metalelor platinice* compusă din: ruteniu (Ru), rhodiu (Rh), paladiu (Pd), osmiu (Os), iridiu (Ir) și platina (Pt).

Fiind încadrate în sistemul periodic între grupa manganului și grupa cuprului, aceste elemente se aseamănă în parte cu elementele grupelor între care sînt încadrate. Asemănarea dintre metalele Fe, Ru și Os cu grupa manganului este caracterizată prin: variația stărilor de oxidare, valorile razelor și volumelor atomice etc.; Fe, Ru și Os formează unii compuși asemănători ca structură cu cei ai manganului, de tipul $M_2^IM^{IV}O_4$. Prezența în aceleași minereuri a acestor elemente cu cele din grupele cu care se învecinează constituie, de asemenea, alt aspect comun; Ru se găsește împreună cu Os și Ir, iar Pd cu Pt.

24.2. FAMILIA FERULUI

Elementele Fe, Co și Ni care formează familia ferului se aseamănă între ele cel mai mult dintre elementele grupei VIII B. Spre deosebire de fer, care formează combinațiile stabile în stările de oxidare +2 și +3, la cobalt, starea de oxidare +2 este foarte stabilă, iar starea de oxidare +3 se întîlnește numai în combinații complexe. Compușii nichelului (II) sînt foarte stabili, iar cei care conțin nichel (III) sînt în număr foarte mic (tabelul 24.1).

Afinitatea pentru oxigen și pentru sulf a Co, Ni, Fe justifică abundența în natură a oxizilor și sulfurilor acestor elemente. Ferul este unul din cele nouă elemente (Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Hg, Fe, S și C) cunoscute încă din antichitate fără a avea „act de naștere": nu se cunoaște cînd și de către cine a fost descoperit.

Tabelul 24.1

Proprietăți atomice și fizice ale Fe, Co și Ni

Element / Proprietate	Fe	Co	Ni
Proprietăți atomice			
Număr atomic	26	27	28
Masă atomică	55,847	58,933	58,71
Configurația electronică	$[Ar]3d^64s^2$	$[Ar]3d^74s^2$	$[Ar]3d^84s^2$
Stări de oxidare	(—1, —2, +1) +2, +3, (+4, +6)	(+1) +2, +3 (+4)	(+1) +2 (+3, +4)
Raza metalică, după *Pauling*, pm	126	125	124
Raza covalentă, după *Pauling*, pm	117	116	115
Raza ionică, după *Pauling*, pm			
M^{2+}	74	72	69
M^{3+}	64	63	62
Energia de ionizare, eV			
$M \longrightarrow M^+$	7,9	7,85	7,63
$M^+ \longrightarrow M^{2+}$	16,18	17,05	18,15
$M^{2+} \longrightarrow M^{3+}$	30,64	33,49	35,16
$M^{3+} \longrightarrow M^{4+}$	57,1	53	56,0
Electronegativitate, după *Pauling*	1,64	1,70	1,75
Proprietăți fizice			
Culoare în bloc metalic	alb-argintiu	cenușiu-argintiu	alb-argintiu
Densitate la 20°C, kg/m³	7 860	8 830	8 900
Temperatura de topire, °C	1 528	1 490	1 455
Temperatura de fierbere, °C	3 070	2 900	2 730
Conductibilitate termică, $J^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grd^{-1}$	0,877	—	0,58
Conductivitate electrică (Hg=1)	9,6	16,6	15,3
Susceptibilitate magnetică	feromagnetic	feromagnetic	feromagnetic
Duritate (*Mohs*)	4,5	5,5	5
Potențial redox, $E°$ la 25°C [V]			
$M^{3+} + 3e \longrightarrow M$	—0,44	—0,28	—0,25
$M^{2+} + 2e \longrightarrow M$	0,77	1,84	—
$M^{3+} + e \longrightarrow M^{2+}$			
Abundența în litosferă, %	4,7	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Ferul, cobaltul și nichelul în stare compactă au culoare argintie. Ferul există în trei modificații enantiotrope: α-Fe cu fețe centrate (cubic centrat) care trece la temperatura de 906°C în γ-Fe (cubic stabil) pînă la temperatura de 1 401°C, care trece din nou într-o rețea cubică centrată, δ-Fe.

Transformările polimorfe ale ferului sînt însoțite de o variație bruscă a proprietăților fizice cum ar fi: căldură specifică, rezistivitate electrică, susceptibilitate magnetică etc.

Ferul pur este un metal moale, din care cauză, exceptînd alungirea, prezintă proprietăți mecanice inferioare cum ar fi: rezistența la rupere,

la tracțiune (25 daN/mm^2), alungirea, reziliența (30 daN·m/cm^2) și duritatea *Brinell.*

Ferul are capacitatea de a forma cu ușurință, cu unele metale, aliaje cu proprietăți deosebite, numite *feroaliaje* și care sînt folosite la elaborarea numeroaselor mărci de oțeluri sau fonte.

Cobaltul există în două modificații cristaline: α-Co, cu rețea hexagonală cu 2 atomi în celula elementară, stabilă, la temperatura obișnuită și β-Co cu o rețea cubică cu fețe centrate cu 4 atomi în celula elementară.

Temperatura de transformare $\alpha\text{-Co} \overset{420°C}{\rightleftarrows} \beta\text{-Co}$ este controversată în literatură, fiind cel mai adesea acceptată în limitele 417±7°C, depinzînd probabil de impurități.

Nichelul, în condiții normale, există probabil numai într-o singură modificație cubică cu fețe centrate. În diferite condiții însă, cum ar fi prin încălzire între 370—450°C sau iradiere cu neutroni rapizi etc., se obține o modificație hexagonală a nichelului, iar prin pulverizare catodică în atmosferă de azot se obține o modificație tetragonală centrată. Principalele proprietăți fizice ale Fe, Co, Ni sînt redate în tabelul 24.1.

Cobaltul este mai dur decît ferul (duritate 5,5 în scara Mohs), mai casant decît oțelul, este ductil și are maleabilitate redusă. Formează numeroase aliaje cu majoritatea metalelor și cu unele nemetale (C, Si, P, S).

Nichelul este un metal greu cu densitatea 8,9 g/cm^3, are duritatea 5 pe scara Mohs, este maleabil și ductil și poate fi prelucrat la cald prin forjare, laminare, trefilare, la fel ca și oțelurile.

24.2.1. STARE NATURALĂ

Ferul se găsește în stare elementară în meteoriți. Ferul meteoric conține în general 90% Fe, 8% Ni și restul impurități, în mare parte formate din cobalt.

În litosferă ferul apare numai sub formă de combinații chimice. Cele mai importante zăcăminte ale ferului sînt: *hematit* — Fe_2O_3 — roșu, *limonit* — $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ sau FeO(OH) — galben-brun, *magnetit* — Fe_3O_4 — negru, *siderit* — $FeCO_3$ — galben-brun, *pirită* — FeS_2 — negru cu străluciri galbene. Compușii ferului sînt însoțitori frecvenți ai silicaților naturali și argilelor.

Rezervele mondiale de minereu de fer sînt de aproximativ 460 miliarde tone, din care peste 237 de miliarde tone sigure. Răspîndirea acestei bogății naturale pe țări este extrem de inegală.

Aproape 90% din rezervele mondiale de fer sînt deținute de următoarele 10 țări: S.U.A., U.R.S.S., Brazilia, Canada, India, Venezuela, Australia, Republica Sud-Africană, Franța și Zair (Kinshasa). La noi există zăcăminte puține și relativ sărace în fer, în județele Hunedoara, Suceava și în Munții Apuseni, în Banat etc. Majoritatea zăcămintelor din țara noastră nu depășesc 30—32% Fe.

La fel ca și ferul, cobaltul și nichelul se găsesc în scoarța terestră numai sub formă de combinații: sulfuri, arseniuri, sulfoarseniuri, oxizi, carbonați, arseniați. Cele mai importante minereuri ale cobaltului sînt: *co-*

baltina — (Co, Fe)AsS, *smaltina* — $CoAs_2$, *saffloritul* — (Co, Fe)As_2, *skuterudítul* — $CoAs_3$, *lineitul* — Co_3As_4, *cobaltopirita* — CoS_2. Cele mai mari zăcăminte se găsesc în Canada, Zair, Scandinavia etc. La noi în țară sînt foarte puține minereuri care conțin și cobalt.

Nichelul se găsește în următoarele minerale mai importante: *nichelina* — NiS, *cloantitul* — $NiAs_2$, *gersdorfitul* — NiAsS, *garnieritul* (silicați de Mg și Ni) etc.

24.2.2. **OBȚINEREA ELEMENTELOR**

Cele mai numeroase și în același timp cele mai utilizate metode de obținere a acestor metale sînt metodele de reducere pe cale uscată, care se pot grupa după natura reducătorului în următoarele variante:

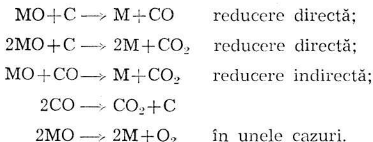
— reducere cu C, CO sau carburi;

— reducere cu H_2 sau hidruri;

— reducere cu metale.

Procedeele de reducere cu C și CO sînt cele mai vechi și cele mai simple procedee metalurgice de obținere a metalelor care se aplică și în cazul metalelor din familia fierului.

Principial, aceste procedee se bazează pe următoarele reacții:



$$MO+C \longrightarrow M+CO \quad \text{reducere directă;}$$

$$2MO+C \longrightarrow 2M+CO_2 \quad \text{reducere directă;}$$

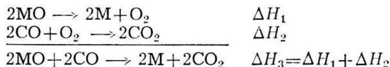
$$MO+CO \longrightarrow M+CO_2 \quad \text{reducere indirectă;}$$

$$2CO \longrightarrow CO_2+C$$

$$2MO \longrightarrow 2M+O_2 \quad \text{în unele cazuri.}$$

Reacțiile de reducere directă sînt de obicei endoterme, efectuîndu-se cu un consum important de energie, ceea ce constituie principalul lor dezavantaj.

Reacțiile de reducere indirectă pot fi considerate că provin din procesele:



$$\begin{array}{ll} 2MO \longrightarrow 2M+O_2 & \Delta H_1 \\ 2CO+O_2 \longrightarrow 2CO_2 & \Delta H_2 \\ \hline 2MO+2CO \longrightarrow 2M+2CO_2 & \Delta H_3=\Delta H_1+\Delta H_2 \end{array}$$

Deoarece ΔH_2=—566,7 kJ·mol^{-1} O_2, rezultă că:

— oxizii metalici care au căldura de formare mai mică decît 566,7 kJ/mol O_2 se reduc pe cale indirectă;

— oxizii a căror căldură de formare este mai mare decît 566,7 kJ/mol O_2 se reduc pe cale directă (oxizii de Cu, Fe, Co, Ni etc.).

Oxizii metalelor Ni, Fe, Co necesită temperaturi înalte de reducere, iar metalele respective au tendința de a forma carburi și din această cauză nu se pot obține în stare pură.

Din diagrama ΔG—T se pot deduce reacțiile de reducere a oxizilor metalici termodinamic posibile la o anumită temperatură **(fig. 24.1)**.

Din figura 24.1 se observă că la temperaturi înalte, dreapta care reprezintă sinteza oxidului de carbon intersectează toate dreptele, corespunzătoare formării oxizilor metalelor respective, ceea ce înseamnă că este posibil, termodinamic, reducerea cu carbon a acestor oxizi cu formare de CO. Unii oxizi, printre care cei de Cu și Ni, pot fi reduși de către carbon la temperaturi relativ mici cu formare de CO_2.

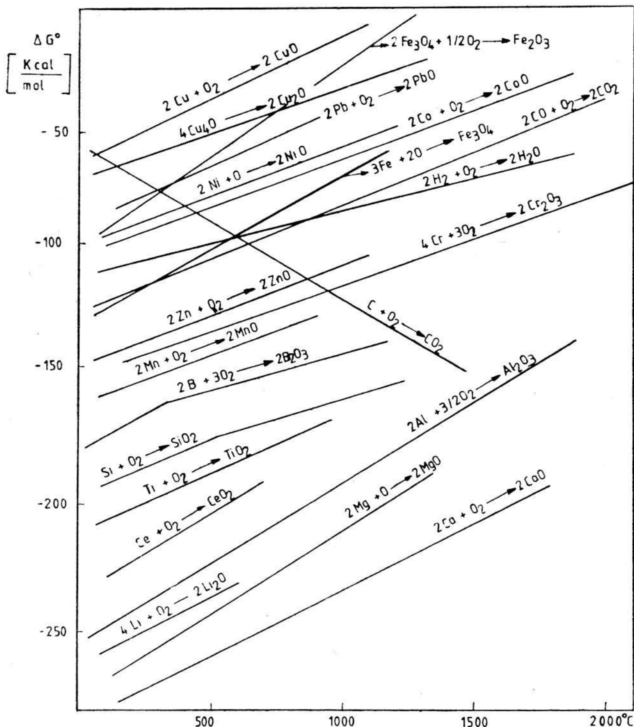


Fig. 24.1. Influența temperaturii asupra entalpiei libere de formare a unor oxizi.

Deoarece dreapta care indică formarea FeO este foarte apropiată de dreapta corespunzătoare sintezei CO_2 din CO și O_2, rezultă că reacția de reducere a FeO de către CO nu va fi o reacție totală, ci de echilibru

$$FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2.$$

Reducerea oxizilor de fer respectă principiul reducerii succesive de la oxidul superior la oxidul inferior și apoi la metal:

— la $t > 570°C$: $Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_3O_4 \longrightarrow FeO \longrightarrow Fe$

— la $t < 570°C$: $Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_3O_4 \longrightarrow Fe$

Reacția de reducere a MO este posibilă termodinamic numai dacă $\Delta G < 0$

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln \frac{p'CO_2}{p'CO} = RT \ln \left(\frac{p'CO_2}{p'CO} - \frac{pCO}{pCO_2}\right)$$

Însă:

$$\Delta G < 0 \qquad \text{cînd} \quad \frac{p'CO_2}{p'CO} < \frac{pCO_2}{pCO}$$

unde: $p'CO_2$, $p'CO$ sînt presiunile parțiale ale CO_2 și CO la un moment dat în faza gazoasă;
pCO_2 și pCO presiunile parțiale de echilibru.

Dacă $\Delta G > 0$, rezultă că $\frac{p'CO_2}{p'CO} > \frac{pCO_2}{pCO}$ și reacția decurge nu cu reducerea MO la M, ci cu oxidarea M la MO.

Pentru reacția de echilibru $\Delta G = 0$, respectiv $\frac{p'CO_2}{p'CO} = \frac{pCO_2}{pCO}$.

Prezentăm în tabelul 24.2 expresiile valorilor pentru calculul entalpiei libere standard $\Delta G°$ și al logaritmului constantei de echilibru, $\log K$, în funcție de temperatură, pentru reacțiile de reducere a oxizilor de fer.

Dintre teoriile emise privind determinarea mecanismului reacțiilor de reducere a oxizilor, adică a stabilirii ansamblului proceselor elementare, singura care interpretează în mod satisfăcător mecanismul de reducere cu reducători gazoși este teoria adsorbției-autocatalitice.

Conform acestei teorii, procesul de reducere are un caracter autocatalitic, realizîndu-se prin intermediul fenomenelor de adsorbție în următoarea succesiune

$$2MO_{(s)} + 2R_{(g)} \longrightarrow 2(MO \cdot R_{ads}) \longrightarrow (R \cdot MO \cdot RO)ads \xrightarrow{-RO_{(g)}}$$

Difuzie — Adsorbție — Reacție intermediară — Desorbție și difuzie

$$\longrightarrow (MO \cdot R)_{ads} \xrightarrow{-RO_{(g)}} 2M_{(s)}$$

Reacție superficială finală — Desorbție și difuzie

Tabelul 24.2

Valorile entalpiei de reacție și expresiile valorice pentru calculul entalpiei libere standard ΔG°_T și al logaritmului constantei de echilibru log K_p în funcție de temperatură, pentru reacțiile de reducere a oxizilor de fer

Reacția	ΔH° [kcal]	G°_T [kcal]	log. K_p
Reducere directă a oxizilor de fer			
$3Fe_2O_3+C \rightleftharpoons 2Fe_3O_4+CO$		$120-0,218T$	$-\frac{6\,275}{T}+11,42$
$Fe_3O_4+C \rightleftharpoons 3FeO+CO$		$207-0,218T$	$-\frac{10\,851}{T}+11,38$
$FeO+C \rightleftharpoons Fe+CO$		$159-0,160T$	$-\frac{8\,313}{T}+8,38$
$\frac{1}{4}Fe_3O_4+C \rightleftharpoons \frac{3}{4}Fe+CO$		$171-0,174T$	$-\frac{8\,947}{T}+9,12$
Reducere indirectă a oxizilor de fer			
$3Fe_2O_3+CO \rightleftharpoons 2Fe_3O_4+CO_2$	$-53,7$	$-52,18-0,041T$	$\frac{2\,726}{T}+2,14$
$\frac{1}{4}Fe_3O_4+CO \rightleftharpoons \frac{3}{4}Fe+CO_2$	$-2,87$	$-36,6+0,0014T$	$\frac{191}{T}-2,62$
$Fe_3O_4+CO \rightleftharpoons 3FeO+CO_2$	$+36,6$	$35,42-0,040T$	$-\frac{1\,850}{T}+2,10$
$FeO+CO \rightleftharpoons Fe+CO_2$	$-16,0$	$-12,5+0,030T$	$\frac{660}{T}-1,60$
Reducerea oxizilor de fer cu hidrogen			
$3Fe_2O_3+H_2 \rightleftharpoons 2Fe_3O_4+H_2O$	$-12,89$	$-15,57-0,745T$	$\frac{813}{T}+3,89$
$Fe_3O_4+H_2 \rightleftharpoons 3FeO+H_2O$	$+77,5$	$72,03-0,737T$	$-\frac{3\,760}{T}+3,85$
$FeO+H_2 \rightleftharpoons Fe+H_2O$	$+24,78$	$23,44-0,161T$	$-\frac{1\,225}{T}+0,845$
$\frac{1}{4}Fe_3O_4+H_2 \rightleftharpoons \frac{3}{4}Fe+H_2O$	$+37,96$	$35,58-0,304T$	$-\frac{1\,860}{T}-1,59$
$2H_2+O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$	$-484,5$	$-492,8+0,108T$	$-\frac{25\,740}{T}-5,66$

Curbele pentru reacția de reducere a oxizilor de fer cu CO și H_2 sînt prezentate în fig. 24.2.

Curbele de echilibru pentru reacțiile de reducere a oxizilor de fer cu hidrogen se întîlnesc într-un punct de coordonate 570°C și 74% H_2, care corespunde echilibrului între oxizii Fe_3O_4, FeO și Fe (tensiunile de

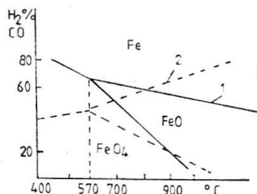


Fig. 24.2. Diagrama de echilibru pentru reacțiile de reducere ale oxizilor ferului cu H_2 (*1*) și CO (*2*).

disociere a acestor oxizi sînt egale în acest punct și în echilibru cu amestecul gazos de compoziție 75% H_2 și 25% H_2O).

Punctul de intersecție al celor trei curbe la reducerea oxizilor ferului cu oxid de carbon corespunde coordonatelor 570°C și 52,4% CO.

Din fig. 24.2 rezultă că intersecția curbelor *1* și *2* la 810—820°C corespunde unor capacități de reducere egale ale CO și H_2, ceea ce înseamnă că:

$$\frac{pCO_2}{pCO}=\frac{pH_2O}{pH_2}$$

Însă la temperaturi peste 820°C, $\frac{pH_2O}{pH_2}>\frac{pCO_2}{pCO}$, ceea ce corespunde unei reductibilități mai mare cu H_2 față de CO. Deci hidrogenul este un reducător mai eficient la temperaturi mai mari de 820°C, iar la temperaturi mai mici de 820°C, CO este un reducător mai bun decît H_2 pentru oxizii ferului.

Deoarece reacțiile de reducere a oxizilor ferului cu CO sînt în ansamblu exoterme, iar reacțiile de reducere cu H_2 sînt în ansamblu endoterme, se utilizează uneori amestecuri de H_2 și CO, astfel ca procesul de obținere a ferului să nu necesite căldură din exterior. Un asemenea amestec conține teoretic 48% H_2 și 52% CO, însă în practică se utilizează un amestec de 35—40% H_2 și 60—65% CO.

Ferul chimic pur se obține prin reducerea oxizilor săi cu hidrogen sau prin electroliza soluției unei sări de Fe(II).

Pentru industrie prezintă importanță obținerea ferului tehnic — un aliaj de fer cu carbon (fig. 24.3).

Metoda utilizată în industrie pentru obținerea ferului din oxizi constituie metalurgia ferului și se realizează în furnale cu ajutorul cocsului ca reducător în prezență de fondanți bazici ($CaCO_3$, dolomit) sau acizi (nisip, granit), în funcție de minereurile de fer. Furnalul se alimentează

cu materii prime, minereu, cocs și fondant, prin partea superioară, în contracurent cu aerul introdus prin partea inferioară (Fig. 24.3).

În furnalul înalt se disting următoarele zone:

— zona de preîncălzire în care temperatura ajunge pînă la aproximativ 500°C;

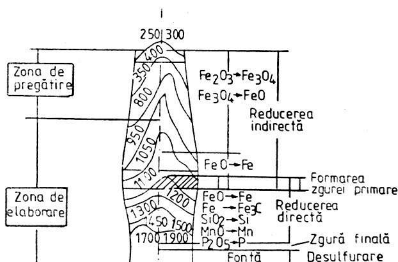


Fig. 24.3. Schema furnalului înalt (*1*) și furnalului electric (*2*).

— zona de reducere și de calcinare a fondanților, cu temperatura de 800°C, în care au loc reacțiile:



$$CaCO_3 \longrightarrow CaO+CO_2; \qquad FeO+CO \longrightarrow Fe+CO_2$$



$$3Fe_2O_3+CO \longrightarrow 2Fe_3O_4+CO_2; \qquad FeO+C \longrightarrow Fe+CO$$



$$Fe_3O_4+CO \longrightarrow 3FeO+CO_2$$

— zona de carburare a fierului în care temperatura atinge aproximativ 1 400°C; fierul format coboară în partea inferioară a furnalului unde se îmbogățește în carbon, care provine din descompunerea termică a CO



$$2CO \longrightarrow C+CO_2; \qquad 3Fe+C \longrightarrow Fe_3C.$$

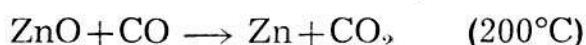
Cu cît fierul conține mai mult carbon cu atît se topește mai ușor. La peste 1 150°C fierul carburat se topește și curge în creuzetul furnalului;

— zona de topire a fontei și de formare a zgurei atinge temperatura de aproximativ 1 800°C; fierul topit, străbătînd straturile fierbinți de cocs, mai primește și de la acesta carbon, trecînd în zona de topire și apoi adunîndu-se în creuzet sub formă de fontă.

Arderea combustibilului cocs sau mangal are loc în partea superioară a creuzetului în fața gurilor de vînt.

Gazele obținute își modifică compoziția pe măsură ce participă la reacții și la ieșirea din furnal au compoziția: 60% N_2, 20% CO, 12% CO_2, 0,5—4% H_2 și 0,5—3% metan.

Concomitent cu oxizii de fer se reduc și ceilalți oxizi care se găsesc în minereu. De exemplu:



$$ZnO+CO \longrightarrow Zn+CO_2 \qquad (200°C)$$

Zn se evaporă și este antrenat de gazele din furnal.

La 1 400°C are loc reducerea Na_2SiO_3 din cenușa cocsului



$$Na_2SiO_3+3C \longrightarrow 2Na+Si+2CO$$

Na format se evaporă și reacționează cu C și N_2



$$2Na+2C+N_2 \longrightarrow 2NaCN$$

PbS și $PbSO_4$ din minereu se reduc conform reacțiilor



$$PbSO_4+4C \longrightarrow PbS+4CO \qquad (650°C)$$



$$PbS+Fe \longrightarrow FeS+Pb \qquad (1\,200°C)$$

O parte din sulful din minereul introdus în furnal trece în gaze sub formă de SO_2 și H_2S, iar altă parte intră în reacție cu ferul și oxizii lui, cu oxidul de calciu etc., trecînd în fontă și zgură.

Procesul de desulfurare, de trecere a sulfului din fonta lichidă în zgură, se realizează în cea mai mare parte în creuzet:



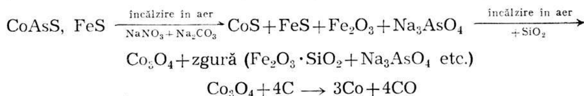
$$FeS+CaO \longrightarrow CaS+FeO$$

și este favorizată de bazicitatea mare a zgurii, de existența condițiilor de reducere a FeO rezultat din reacția și de temperatura ridicată. Prezența MnO și MgO determină fluidificarea zgurei și o bună desulfurare.

Al_2O_3 micșorează capacitatea de desulfurare.

În timpul reducerii oxizilor, sterilul din minereu reacționează cu fondantul adăugat formînd zgura. Zgura în furnal se formează din sterilul minereului din cenușa cocsului și din fondanți. Principalii componenți ai zgurei sînt: SiO_2 (30—40%), Al_2O_3 (10—20%), CaO (40—50%). Fonta care rezultă din furnal conține în afară de fer și 2—4% C, 0,5—3% Si, 0,5—6% Mn, 0—2% P și urme de sulf.

Cobaltul metalic se obține prin prăjirea smaltinei și reducerea cu: cărbune de lemn, hidrogen sau aluminiu a oxidului obținut. Procesul de obținere a cobaltului se desfășoară după următoarele reacții:

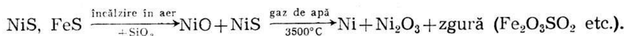


$$CoAsS,\ FeS \xrightarrow[NaNO_3+Na_2CO_3]{\text{încălzire în aer}} CoS+FeS+Fe_2O_3+Na_3AsO_4 \xrightarrow[+SiO_2]{\text{încălzire în aer}}$$

$$Co_3O_4+\text{zgură}\ (Fe_2O_3\cdot SiO_2+Na_3AsO_4\ \text{etc.})$$

$$Co_3O_4+4C \longrightarrow 3Co+4CO$$

Nichelul se poate obține din minereuri după procedeul care are la bază următoarea schemă:



$$NiS,\ FeS \xrightarrow[+SiO_2]{\text{încălzire în aer}} NiO+NiS \xrightarrow[3500°C]{\text{gaz de apă}} Ni+Ni_2O_3+\text{zgură}\ (Fe_2O_3SO_2\ \text{etc.}).$$

Cobaltul și nichelul obținute prin aceste procedee sînt supuse purificării care, de obicei, se face prin electroliză; nichelul brut poate fi purificat prin trecerea lui în $Ni(CO)_4$ și apoi descompunerea termică a acestui compus în Ni și CO:



$$\text{Ni brut} \xrightarrow[60^\circ C]{CO} Ni(CO)_4 \xrightarrow{200^\circ C} Ni + 4CO$$

24.2.3. **REACȚII ALE ELEMENTELOR**

În figura 24.4 sînt schematizate principalele reacții ale Fe, Co, Ni, iar tabelul 24.3 prezintă principalele stări de oxidare și stereochimia unor compuși.

Ferul în stare compactă este stabil în aer uscat sau față de apă, în absența oxigenului și a dioxidului de carbon. Stabilitatea se datorează unei pelicule fine și aderente de oxid. În stare fin divizată, ferul (obținut prin descompunerea oxalatului de fer în curent de hidrogen) este oxidat, chiar la temperatură obișnuită de către oxigenul din aer, reacția fiind puternic exotermă, ferul ajunge la incandescență, fiind numit *fer piroforic*. În aer umed sau în apă, în prezența oxigenului și a CO_2 este atacat, fenomen cunoscut sub denumirea de *ruginire*, după numele compusului

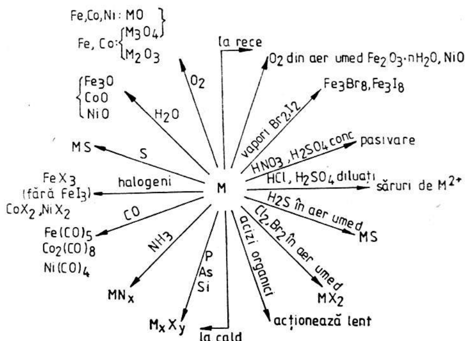


Fig. 24.4. Reactivitatea chimică a Fe, Co și Ni.

format — *rugină* cu formula FeO(OH), care este puțin aderentă pe suprafața fierului și sfărîmicioasă, din care cauză procesul de corodare progresează spre interior.

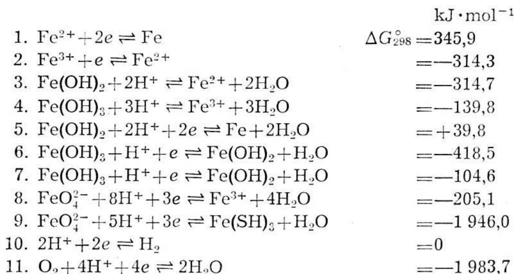
În India, la Delhi, există din anul 415 o coloană de fer, înaltă de 6 m, cu o greutate de peste 5 tone care, pînă astăzi, a rămas neatacată de agenții atmosferici cu care a venit în contact.

Tabelul 24.3

Stări de oxidare și stereochimia compușilor metalelor din familia ferului

Stări de oxidare	*NC*	Geometrie	Exemple
—2, —1	4	Tetraedric	$Na_2(Fe(CO)_4$, $Na(Co(CO)_4)$,
0	5	Bipiramidă trigonală	$Fe(CO)_5$, $Fe(P_3)_5$
0	4	Tetraedric	$Ni(CO)_4$, $K_4(Ni(CN)_4$
1	6	Octaedric	$(Fe(H_2O)_5Na)$, $(Co(dipy)_3)^+$
1	4	Tetraedric	$(Co(CN)_3(CO))^{2-1}$
2	4	Tetraedric	$(Fe(Cl_4)^{2-}$, $FeCl_2(P,Ph_3)_2$, $(CoCl_4)^{2-}$, $(NiX_4)^{2-}$
2	6 4	Octaedric	$(Fe(H_2O_6)^{2+}$, $(Fe(CN)_6)^{4-}$, $(Co(NH_3)_6)^{2+}$ $(Ni(NH_3)_6)^{2+}$
3		Tetraedric	$FeCl_4^-$, Fe^{3+} în Fe_3O_4
3	6	Octaedric	F_2O_3, $(FeCl_6)^{3-}$, $(CoF_6)^{3-}$, $(Co(NH_3)_6)^{3+}$, $(NiF_6)^{3-}$
4	6	Octaedric	$(Fe(diars)_2X_2)^{2+}$, $(CoF_6)^{2-}$, $(Ni(F_6)^{2-}$, $(NiIO_6)^-$
6	4	Tetraedric	FeO_4^{2-}

Stabilitatea termodinamică a metalelor, deci și a ferului este dependentă de potențial și de pH-ul soluției cu care vine în contact metalul respectiv. În cazul ferului procesul de coroziune este studiat prin sistemul Fe—H_2O, din care se disting următoarele reacții:



kJ·mol^{-1}

1. $Fe^{2+}+2e \rightleftharpoons Fe$ $\qquad \Delta G^{\circ}_{298}=345,9$
2. $Fe^{3+}+e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\qquad =-314,3$
3. $Fe(OH)_2+2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+}+2H_2O$ $\qquad =-314,7$
4. $Fe(OH)_3+3H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+}+3H_2O$ $\qquad =-139,8$
5. $Fe(OH)_2+2H^++2e \rightleftharpoons Fe+2H_2O$ $\qquad =+39,8$
6. $Fe(OH)_3+H^++e \rightleftharpoons Fe(OH)_2+H_2O$ $\qquad =-418,5$
7. $Fe(OH)_3+H^++e \rightleftharpoons Fe(OH)_2+H_2O$ $\qquad =-104,6$
8. $FeO_4^{2-}+8H^++3e \rightleftharpoons Fe^{3+}+4H_2O$ $\qquad =-205,1$
9. $FeO_4^{2-}+5H^++3e \rightleftharpoons Fe(SH)_3+H_2O$ $\qquad =-1\,946,0$
10. $2H^++2e \rightleftharpoons H_2$ $\qquad =0$
11. $O_2+4H^++4e \rightleftharpoons 2H_2O$ $\qquad =-1\,983,7$

Aceste reacții se pot împărți în: 1 și 2 reacții redox, 3 și 4 reacții protolitice, 5—11 reacții mixte (competitive).

În diagrama $E=f(p\text{H})$ dreptele de echilibru sînt orizontale pentru reacții redox, verticale pentru reacții protolitice și oblice pentru cele mixte.

Din diagrama *E—PpH* prezentată în figura 24.5 rezultă următoarele:

— ferul metalic nu este stabil în prezența apei, nestabilitatea cea mai mare este în mediu acid;

— stabilitatea ferului corespunde domeniului în care reacţia de ionizare este imposibilă termodinamic;

— domeniul de coroziune corespunde reacţiilor de ionizare posibile termodinamic;

— domeniul de pasivare se caracterizează prin ionizarea posibilă termodinamic, însă din cauza formării unei pelicule de oxizi pe suprafaţa metalului ionizarea este oprită.

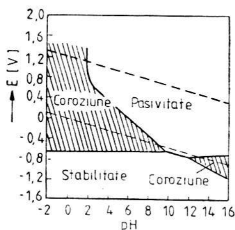


Fig. 24.5. Delimitarea domeniilor de stabilitate, coroziune şi pasivitate a ferului.

Acizii sulfuric şi azotic concentraţi pasivează ferul, datorită formării unor pelicule de oxizi protectori, iar acizii diluaţi (H_2SO_4, HCl) dizolvă ferul cu degajare de hidrogen:



$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$



$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$$

La temperatură obişnuită ferul nu este atacat de soluţiile alcaline diluate, însă la temperatură ridicată şi în special la concentraţii mari ale hidroxizilor alcalini, ferul este atacat chimic.

La încălzire relativ mică ferul se combină energic cu halogenii şi cu alte nemetale ca: S, Se, Fe, P, As, Sb, C, Si, B etc.

La temperatură ridicată, la roşu, ferul reacţionează cu vaporii de apă:



$$3Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

Cobaltul şi nichelul, la fel ca şi ferul, se acoperă la temperatura obişnuită cu un film foarte fin, compact şi aderent, format din oxid protector de CoO respectiv NiO. Pulberea de cobalt sau de nichel obţinută asemănător ferului, este piroforică chiar la temperatura obişnuită. La cald Co se oxidează mai uşor decît Ni. Prezenţa vaporilor de apă în aer sau oxigen accelerează oxidarea acestor metale. Halogenii atacă Cr şi Ni numai la temperatură ridicată, la fel ca şi S, Se, Te, P, Sb. Acizii halogenaţi gazoşi nu atacă nici la cald cobaltul şi nichelul, însă HNO_3 concentrat reacţionează energic cu aceste metale chiar la temperatura camerei. Hidroxizii alcalini nu atacă Co şi Ni pînă la temperatura de 500°C.

24.2.4. **UTILIZĂRI**

În prezent ferul este cel mai important metal, datorită rolului pe care îl au cele două aliaje ale sale: *fonta* și *oțelul*. Ca metal pur, ferul are o utilizare foarte redusă în industria electrotehnică, pentru construirea unor bare la transformatoare sau sub formă de pulbere pentru realizarea unor piese presate. Eforturile care se fac în întreaga lume de a produce cît mai mult oțel justifică importanța și contribuția sa pentru progresul societății și civilizației.

La noi în țară, de la consumul specific de oțel de 18,2 kg/locuitor realizat în anul 1938 s-a ajuns în 1975 la 452 kg/locuitor, iar la sfîrșitul anului 1980 la aproximativ 600 kg/locuitor. Pentru anul 1985 producția de 20,4 mil. tone ne situează printre primele 10 țări din lume ca producție anuală de oțel.

Producția mondială de oțel a cunoscut în ultimii ani următoarea evoluție:

— anul	1972	1975	1978	1979	1980
— oțel mil.tone	629	645	712,5	747,4	717,7

Din producția mondială de fontă aproximativ 90% se folosește la elaborarea oțelurilor, iar restul de 10% se utilizează pentru obținerea pieselor turnate.

Produsele finite din oțel: bare, table, sîrme, țevi etc. au multiple utilizări la confecționarea utilajelor, instalațiilor, aparatelor, scheletelor metalice în construcțiile industriale etc.

Cobaltul metalic pur are puține întrebuințări. El se folosește pentru confecționarea anticatozilor de raze X a electrozilor în tuburi electronice, a termoelementelor pentru acoperirea unor piese metalice deoarece prezintă mare stabilitate față de aer și apă.

Cantitatea cea mai mare de cobalt se folosește pentru obținerea aliajelor, în special a oțelurilor speciale cum sînt: oțeluri care conțin cobalt-crom în raport 3 : 1 cu mare rezistență la uzură și la agenți chimici, avînd temperatura de topire foarte ridicată, oțeluri utilizate la tăierea rapidă a metalelor, a aliajelor extradure metaloceramice formate din carburile metalelor W, Ti, Mo, Ta, Nb, V etc., cementate cu cobalt, a aliajelor cu proprietăți magnetice permanente, a aliajelor antiacide, a aliajelor refractare etc.

Cobaltul intră în compoziția unor catalizatori pentru hidrogenerarea și desulfurarea uleiurilor.

^{60}Co se folosește ca sursă de radiații γ pentru tratarea tumorilor canceroase precum și în industria textilă pentru controlarea concentrației flotei de vopsire.

Nichelul, deși este unul dintre cele mai scumpe metale tehnice, are numeroase utilizări datorită proprietăților sale fizice și chimice. Se folosește pentru obținerea diferitelor aliaje și în special a oțelurilor rezistente la coroziune, la solicitări mecanice etc.

Cele mai utilizate aliaje ale nichelului sînt: oțeluri cu nichel, bronzuri cu nichel, alame cu nichel, aliaje de monede, aliaje pentru rezistențe electrice ca *nichelina* (31% Ni, 56% Cu, 13% Zn) *constantanul* (40% Ni, 60% Cu), *manganinul* (4% Ni, 12% Mn, 84% Cu), aliaje speciale: *metalul monel* (65—70% Ni, 25—30% Cu, restul Fe+Mn+Si+C+S+P, *alpacaua* (13—36% Ni, 46—66% Cu, 19—31% Zn) etc.

Importanța tehnică au aliajele sistemului: Ni—Cu Ni—Fe, Ni—Cr și Fe—Ni—Cu. Aliajele Ni—Cr—Cu—Fe sînt inoxidabile și prezintă mare rezistență la acțiunea corosivă.

Aproximativ 10% din producția totală de nichel este folosită la nichelare pentru acoperirea pieselor din fer, oțel, cupru, alamă etc.

Pulberea fină de nichel se folosește pentru fabricarea acumulatorilor electrici alcalini, în industria chimică pentru cataliza unor procese, în vopselele anticorosive ca pigment, la fabricarea magneților permanenți. Nichelul fin divizat ca și numeroasele aliaje și combinații chimice ale nichelului se folosesc drept catalizatori de hidrogenare, descompunere, oxidare, condensare, polimerizare, izomerizare etc.

Nichelul *Raney* se obține prin tratarea aliajului Ni—Al cu o soluție de NaOH; aluminiul se dizolvă, iar nichelul rămîne ca o pulbere fină, neagră piroforică, un catalizator deosebit de activ.

24.2.5. Combinații ale elementelor

Hidruri. Ferul, cobaltul și nichelul sînt metale cu o capacitate mică de dizolvare a hidrogenului.

S-a constatat că moleculele de hidrogen sînt adsorbite fizic, iar atomii și ionii sînt chemosorbiți de către fer. Solubilitatea hidrogenului în γ-Fe este mai mare decît în α-Fe, iar ferul ecrivisat absoarbe mai mult hidrogen, decît ferul supus unei recoaceri.

În literatură se menționează obținerea unor hidruri: FeH_2, FeH_3, FeH_6, CoH, NiH_2, NiH_4, dar după cercetările mai noi se pare că nu există acești compuși.

Cantitatea mică de hidrogen nu determină modificări ale rețelelor cristaline a acestor metale, atomii de hidrogen situîndu-se probabil în interstiții.

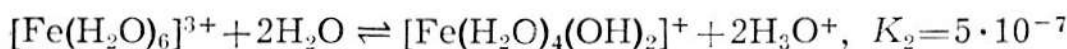
De exemplu, pentru $NiH_{0,6}$ se păstrează rețeaua cubică cu fețe centrate a nichelului metalic.

Halogenuri. La fer sînt cunoscute halogenurile de tipul FeX_2 și FeX_3 (în afară de FeI_3). $FeBr_2$ și FeI_2 se pot prepara direct prin acțiunea acizilor halogenați gazoși asupra metalului. Prin dizolvarea ferului în soluții apoase ale acizilor halogenați se obțin halogenurile hidratate: $FeX_2 \cdot nH_2O$.

FeX_3 se obțin prin acțiunea directă a halogenului asupra metalului. În soluție, $FeCl_3$ hidrolizează puternic, stabilindu-se următoarele echilibre:



$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+, \quad K_1 = 9 \cdot 10^{-4}$$

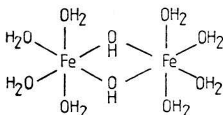


$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ + 2H_3O^+, \quad K_2 = 5 \cdot 10^{-7}$$



$$2[(Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{3+} + 2H_3O^+, \quad K_3 = 1,2 \cdot 10^{-3}$$

Fiecare specie de ioni este puternic hidratată cu atomi centrali hexacoordinați, ca de exemplu



Oxizi și oxocompuși. Deși multă vreme s-a crezut că se pot obține în stare pură cei trei oxizi ai ferului — FeO, Fe_2O_3 și Fe_3O_4 — în realitate acești oxizi au o compoziție nestoechiometrică, iar formulele lor corespund la o compoziție ideală.

FeO se poate obține prin încălzirea oxalatului de fer în vid la temperatură peste 570° și apoi răcit brusc (deoarece este instabil sub 570°C), sub forma unei pulberi piroforice.

Formula corectă a acestui oxid este FeO_{1-x}, prezentînd un deficit de fer. Sub 570°C FeO se descompune trecînd în Fe_3O_4 și Fe metalic.

FeO se transformă de asemenea, în Fe_3O_4 sau în Fe_2O_3, sub acțiunea oxigenului, a vaporilor de apă sau a oxizilor de azot.

α-Fe_2O_3 se găsește în natură ca mineral hematit și se poate obține ca produs de oxidare completă la temperatură joasă a ferului.

Fe_2O_3 reacționează cu o serie de oxizi metalici formînd soluție solidă prin substituirea ionilor Fe^{3+} cu Al^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} sau formează compuși cum sînt *feritele* (oxizi micști de forma $M^{II}O \cdot Fe_2O_3 \cdot (M^{II}$=Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd) cu o structură de tip spinel și antiferomagnetice).

γ — Fe_2O_3 — roșu cărămiziu se folosește ca pigment (roșu venețian).

Fe_3O_4 cu structură de spinel invers se găsește în natură dar poate fi preparat din Fe și vapori de apă sau prin încălzirea Fe_2O_3 peste 400°C. Este ferimagnetic. Cobaltul prezintă doi oxizi: CoO și Co_3O_4. Prin încălzirea pulberii de cobalt în aer sub 750°C rezultă Co_3O_4 și peste 850°C se formează CoO, iar între aceste temperaturi coexistă cristalele Co_3O_4 adsoarbe oxigenul în formă activă (tabelul 24.4).

Nichelul formează un singur oxid, NiO, care de fapt corespunde unei compoziții limitată de formulele $NiO_{0,98}$ la $NiO_{1,32}$. NiO se găsește în natură ca mineral-*bunzenit,* de culoare verde închis și se poate obține prin oxidarea nichelului în aer, oxigen sau prin descompunerea sărurilor de nichel. NiO adsoarbe oxigen și se înnegrește.

Hidroxidul de fer II, $Fe(OH)_2$, se obține în absența aerului prin adăugare de hidroxizi alcalini la soluțiile sărurilor de Fe^{2+}. Are aspect de precipitat alb floconos care interacționează foarte repede cu oxigenul, schimbîndu-și culoarea în verde închis, apoi în roșu-brun care este $Fe_2O_3 \cdot nH_2O \cdot Fe(OH)_2$ este amfoter, dizolvîndu-se în hidroxizii alcalini. concentrați cu formare de $Na_2[Fe(OH)_4]$ și în hidroxizii metalelor alcalino-teroase, formîndu-se hexahidroxoferați (II), ca de exemplu $Sr_2[Fe(OH)_6]$.

Pînă în prezent nu s-a putut separa un hidroxid de fer III corespunzător formulei $Fe(OH)_3$, deși la precipitarea soluțiilor sărurilor de

Tabelul 24.4

Oxizii și hidroxizii metalelor din familia ferului

Stări de oxidare	Formula	Forma cristalină și aspect	Exemple de reacție
+1	Ni_2O	Cristale galbene-portocalii	Instabil, puternic reducător $Ni_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2NiO$
	$NiOH$	Precipitat albastru	$NiOH + 2KCN \rightarrow K_2(Ni(CN)_3)$
+2	FeO	Pulbere cristalină neagră	$2FeO + H_2O \xrightarrow{°C} Fe_2O_3 + H_2$
	CoO	Pulbere verde-cristalină tip NaCl	$CoO \xrightarrow{2\,860°C} Co + \frac{1}{2}O,$ $3CoO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Co_3O_4$ $CoO + 2NaOH + H_2O = Na_2(Co(OH)_4)$
	NiO	Cristale cubice verzi-cenușii tip NaCl	$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3$
	$Fe(OH)_2$	Cristale gălbui tip $CdCl_2$	$2Fe(OH)_2 + H_2O + \frac{1}{2}O = 2Fe(OH)_3$
	$Co(OH)_2$	Forma este nestabilă, de culoare albastră, iar forma este stabilă de culoare roz și structură romboedrică	$Co(OH)_2 + 4NH_3 + 2NH_4Cl = (Co(NH_3)_6)Cl_2 + 2H_2O$ $2Co(OH)_2 + H_2O_2 = Co_2O_3\ nH_2O$
	$Ni(OH)_2$	Precipitat verde voluminos	$Ni(OH)_2 + 6NH_4OH = (Ni(NH_3)_6)(OH)_2 + 6H_2O$ $2Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2NaOH = Ni_2O_3 \cdot H_2O + 2NaCl + 2H_2O$
+3	Fe_2O_3	Se prezintă în 3 modificații: α, β, γ	$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$ $Fe_2O_3 + 2NaOH = 2NaFeO_2 + H_2O$
	Co_2O_3	Microcristale hexagonale negre	$3Co_2O_3 \xrightarrow{265°C} 2Co_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$ $Co_2O_3 \xrightarrow{940°C} 2CoO + \frac{1}{2}O_2$ $Co_2O_3 + MO \xrightarrow{cald} M(Co_2O_4)$
	$Ni_2O_3 \cdot H_2O$ sau NiO_3H	Se prezintă în 3 modificații: α, β, γ	Instabil, oxidant puternic. $3Ni_2O_3 \cdot H_2O \xrightarrow{H_2O} 2Ni_3O_4 \cdot 2H_2O\ \frac{1}{2}O_2$ $NiO_3 \cdot H_2O + 6HCl + 8H_2O \rightarrow 2NiCl_2 \cdot 6H_2O + Cl_2$
+2 și +3	Fe_3O_4	Cristale cubice negre, structură spinelică $Fe^{II}(Fe_2O_4)$	$Fe_3O_4 + 4CO \rightarrow 3Fe + 4CO_2$
	Co_3O_4 $Ni_3O_4 \cdot 2H_2O$	Cristale octaedrice negre $Co^{II}(Co_2O_4)$	$Co_3O_4 \xrightarrow{940°C} 3CoO + \frac{1}{2}O_2$ $Co_3O_4 + 8HCl = 3CoCl_2 + 4H_2O + Cl_2$

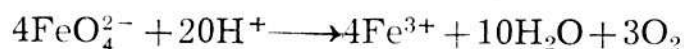
Fe^{3+} cu hidroxizi, carbonaţi alcalini sau cu amoniac, se formează un gel voluminos, care este de fapt un oxid de fer hidratat ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$). Acesta, prin încălzire sau în vacuum, se deshidratează continuu pînă ajunge la un compus corespunzător formulei $FeO(OH)$, care trece în final în Fe_2O_3. Totuşi se obişnuieşte să se considere, impropriu, oxidul de fer (III) hidratat ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) ca fiind de fapt hidroxidul feric (III) $Fe(OH)_3$.

Oxidul de fer (III) hidratat, amorf, este amfoter (predominînd caracterul foarte slab acid, mai slab decît al $Al(OH)_3$. Din soluţiile bazice puternice şi concentrate se izolează *feriţi* de formulă $M^{I}FeO_2$ sau $M_3^{II}[Fe(OH)_6]_2$ care prin oxidare cu oxigen la temperatură ridicată trec în *feraţi* care conţin Fe(IV). De exemplu: $Sr_3[Fe(OH)_6]_2 + Sr(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2Sr_2FeO_4 + 7H_2O$.

Compuşii $M_2^{II}Fe_2O_4$ (M^{II}=Sr, Ba) nu conţin ionul ferat (IV), ci sînt oxizi micşti.

Prin oxidarea cu clor a $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ în hidroxizi alcalini concentraţi, prin oxidarea anodică a ferului, de asemenea, în hidroxizi concentraţi sau prin topirea piliturii de fer cu KNO_3 şi apoi dizolvarea în apă, se obţin feraţi adevăraţi care conţin ionul FeO_4^{2-} cu Fe(VI), de culoare roşu-violet.

Feraţii (VI) sînt stabili în soluţii bazice, însă în mediu neutru sau acid se descompun, fiind deci oxidanţi foarte puternici:



$$4FeO_4^{2-} + 20H^+ \longrightarrow 4Fe^{3+} + 10H_2O + 3O_2$$

La cobalt se cunosc: α-$Co(OH)_2$ — albastru (instabil) şi β-$Co(OH)_2$ — roz (stabil) care provin din precipitarea sărurilor de Co^{2+} în mediu bazic. În timp sau prin creştere moderată a temperaturii, forma α albastră trece în forma β de culoare roz-violaceu.

Prin încălzire în aer la 110°C, $Co(OH)_2$ trece în $CoO(OH)$, la 250—270°C, în Co_3O_4, în intervalul de temperatură de 750 şi 850°C se obţine Co_3O_4 şi CoO, iar în final CoO verde-olive.

În ultimul timp, în afară de $Ni(OH)_2$ au mai fost caracterizaţi în literatură şi compuşii: $4Ni(OH)_2 \cdot NiO(OH) \cdot nH_2O$, $Ni_3O_2(OH)_4$, β-$NiO(OH)$. Compusul $NiO_2 \cdot nH_2O$ preparat prin oxidarea soluţiilor de $NiSO_4$ cu NaOCl nu este cunoscut în stare pură. Este un oxidant foarte eficace pentru compuşi organici.

$Ni(OH)_2$, precipitat verde voluminos, se obţine în mod analog ca şi $Co(OH)_2$. Prin şedere cristalizează. Este uşor solubil în acizi dar şi în NH_3, cu formare de aminocomplecşi.

Combinaţii complexe. Ferul, cobaltul şi nichelul prezintă mare capacitate de complexare în toate stările de oxidare.

Combinaţiile complexe ale ferului în stări de oxidare inferioare se obţin cu liganzi π — acceptori: $[Fe(CO)_4]^{2-}$, sau $Fe[(CO)_2(NO)_2]$ (cu structură tetraedrică în care ferul are formal starea de oxidare —2) sau $Fe(CO)_5$, $Fe(CO)_3(Ph_3P)_2Fe(PF_3)_5$ (cu structură de bipiramidă trigonală şi starea de oxidare zero a ferului).

Ferul formează cele mai multe combinații complexe în starea de oxidare +2 și +3, în marea lor majoritate cu structura octaedrică, spre deosebire de Co și Ni ce manifestă mai mare predilecție pentru combinații complexe cu structură tetraedrică.

Liganzii mai voluminoși ca: $(CH_3)_2N)_3PO$ sau PH_3PO coordinează ferul și tetraedric $[FeX_4]^{2-}$, $FeL_2X_2[FeL_4]^{2+}$, $[FeCl_4]^-$ etc.

Foarte importante sînt combinațiile complexe ale ferului cu halogenii și pseudohalogenii printre care $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ etc. Structura acestor combinații complexe este bine cunoscută și poate fi interpretată prin teoriile moderne.

În prezența ionilor fluorură, ionii Fe^{3+} trec invariabil în $[FeF_6]^{3-}$, un ion deosebit de stabil. Ionul central Fe^{3+} participă cu orbitalii $3d4s$ și $4p$ la formarea legăturilor σ și π și fiecare ion F^- participă cu cîte un orbital hibrid sp_z la formarea OML, iar la formarea OMA cu orbitalii săi $2p_x$ și $2p_y$. Deoarece pe orbitalii $3d$ ai Fe^{3+} se află 5 electroni, iar pe cei 3 orbitali ai fiecărui ligand F^- se află 6 electroni rezultă că pe OM se vor dispune 41 electroni: 12 electroni pe cei 6 OML (a_{1g}, e_g și t_{1u}), 12 electroni pe 6 OML (t_{2g} și t_{1u}). Pe OMN: t_{1u} și t_{2u} se vor plasa 12 electroni care vor aparține exclusiv liganzilor. Pe OMAL t_{2g}^x și e_g^x se vor așeza 5 electroni. Diferența de energie între aceste nivele (t_{2g}^x și e_g^x) fiind mai mică decît energia de împerechere a electronilor, ionul complex va fi de spin maxim, ceea ce rezultă că în teoria cîmpului de ligand se regăsește aceeași configurație t_{2g}^3 e_g^2 la care s-a ajuns și în aproximația cîmpului cristalin în cazul aceluiași ion complex.

Ferul formează cele mai multe combinații complexe cu liganzi care conțin atomi de oxigen cu care se coordinează și în mai mică măsură se coordinează cu liganzi care conțin ca atomi donori azotul. Se cunosc foarte mulți chelați și polichelați cu acizi organici, β-dicetone etc. Ferul, la fel ca și cobaltul și nichelul, formează numeroși polimeri de coordinație și polichelați printre care deosebit de importanți sînt cei care provin de la acizii diorganofosfinici, diorgano-tio și ditiofosfinici etc. Printre acizii utilizați în acest scop sînt $(C_{10}H_{19})PO_2H_2$, $(C_6H_5)PO_2H$, $(C_2H_5)_2PO_2H$, $(C_6H_{13})_2PO_2H$ etc. și acizi tio și ditio corespunzători. Polimerii de coordinație de acest tip se obțin din acetil acetonații metalelor respective și unul din acizii de mai sus.

Caracteristic pentru ionul Co^{2+} este formarea, în mai mare măsură decît la oricare alt ion al metalelor tranziționale, de combinații complexe cu structură tetraedrică. Între complecșii tetraedrici și octaedrici există echilibre labile, ei existînd concomitent în soluție ca de exemplu: $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ și $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ și $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ etc. Halogenii și pseudohalogenii formează cu cobaltul compuși coordinativi tetraedrici colorați în albastru intens $[CoX_4]^{2-}$ ($X=Cl^-$, Br^-, I^-, SCN^-, N_3^-).

Unele combinații complexe ale cobaltului au structură plan-pătrat, ca de exemplu cei obținuți cu dimetilglioxima, ortoaminofenol, porfirinele sau liganzi de sulf. Unele combinații complexe ale Co^{2+} prezintă importanță deosebită ca transportori de oxigen, în mod deosebit cele care conțin ca liganzi chelatici bissalicilaldehidetilendiamină, glicin-glicin și histi-

dină. Soluțiile amoniacale ale sărurilor de cobalt interacționează cu oxigenul obținîndu-se combinația dinucleară transportoare de oxigen: $((NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5X_4$.

În sistemul Co^{2+} —CN^- se obțin, în funcție de concentrație, ionii complecși: $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ cu legături Co-Co, $[Co(CN)_4]^{2-}$ și $[Co(CN_5]^{3-}$. Soluția care conține $[Co(CN)_5]^{3-}$ absoarbe hidrogen molecular formînd $[HCo(CN)_5]^{3-}$ care este un catalizator în procesul de hidrogenare al unor olefine cu butadiena, stirenul etc. (v. cap. 8).

Combinațiile complexe de Co^{2+} sînt în general mai stabile decît cele similare ale Co^{3+}, ca de exemplu $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ etc. Combinațiile complexe de Co^{3+} sînt octaedrice și foarte numeroase. Deosebit de importante sînt combinațiile complexe cu liganzi care conțin atomi de azot donori, ca de exemplu: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Coen_3]^{3+}$, $[Coen_2(SCN)_2]^+$, $[Copy_4Cl_2]^+$, $[Cophen_2X_2]^+$ ($X=Cl^-, Br^-$ NO_2^-).

Cobaltul formează numeroase combinații complexe polinucleare, în care pot funcționa ca punți: OH, O_2^{2-}, NH_2^-, NH^{2-} etc, ca de exemplu:



Numeroși acizi organici și diorganofosfinici formează polimeri de coordinație cu cobaltul și nichelul. Au fost studiați în mod deosebit polimerii de coordinație provenind de la acizii difenilfosfinic și dibutilfosfinic.

Deși nichelul formează combinații complexe în toate stările de oxidare, cele mai stabile și mai numeroase provin de la nichelul în starea de oxidare +2. Structura cel mai frecvent întîlnită la acești compuși este octaedrică, tetraedrică sau plan-pătrată (uneori realizîndu-se structuri de echilibru dependente de temperatură și concentrație).

Cei mai importanți compuși de coordinație octaedrici ai nichelului conțin ionul $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ de culoare verde, sau ioni proveniți de la acesta prin substituirea moleculelor de apă cu alți liganzi ca de exemplu: $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Nien_3]^{2+}$ care sînt colorați în albastru sau albastru-violet (v. cap. 8).

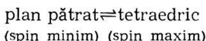
Cele mai importante combinații complexe cu structură tetraedrică sînt de tipul $[NiX_4]^{2-}$, $[NiL_2X_3]^-$, LiL_2X_2 (X=halogen, iar L=amină, fosfină, arsină, fosfinoxid sau arsinoxid), precum și o serie de combinații complexe chelate cu izopropil și butil-salicil-aldimină care, în general, sînt colorate intens în albastru.

Combinațiile complexe ale nichelului cu structură plan-pătrată sînt diamagnetice (spin minim) și sînt de obicei colorate în roșu, galben sau brun. De exemplu $[Ni(CN_4]^{2-}$ de culoare portocaliu deschis, $Ni(DMG)_2$ roșu închis, sau unii compuși NiL_2X_2 roșu-brun în care L=amină, fosfină, arsină cum ar fi $[NiP(C_2H_5)_3]Br_2$, $[NiAs(C_2H_5)_2]I_2$ etc.

Combinațiile complexe ale nichelului cu β-dicetone prezintă asocieri intermoleculare. Dintre acestea cea mai studiată a fost combinația $Ni(acac)_2$ și unele combinații complexe cu β-dicetone substituite. În stare

solidă și în soluții $Ni(acac)_2$ se prezintă cu structură de trimer în care atomii centrali de nichel sînt coordinați octaedric.

Unele combinații complexe ale nichelului și cobaltului, printre care cele provenite de la β-dicetoamine, sînt implicate într-un echilibru structural cu specii tetracoordinate:



Compuși element-organici. Fe, Co și Ni formează numeroși compuși metal-organici, ca urmare a tendinței de ocupare a orbitalilor *d*, prin acceptare de electroni de la liganzii organici, compuși care conțin în special electroni angajați în legături π.

În cazul complecșilor π cu liganzi donori de 5—8 electroni, apare tendința formării de complecși cu structură tip sandwich.

Fe, Co, Ni generează compuși element-organici din categoria complecșilor π cu: a) olefinele-monodentate și bidentate (ciclooctadienă 1,5 etc.), care se pot obține prin adiția olefinei la halogenura metalelor; b) compușii care conțin gruparea π-alilică; obținuți cu ușurință prin interacțiunea derivaților *Grignard* alilici cu halogenurile metalice; c) dienele conjugate aciclice și ciclice (butadiena, ciclobutadiena și derivații lor substituiți); d) compușii ciclopentadienili, ciclohexadienili, cicloheptadienili (toți acești compuși funcționînd ca liganzi donori de cinci electroni); e) ciclobutadiena 1,3, ciclopentadiena 1,3, ciclohexadiena 1,3, cicloheptadiena 1,3 etc.

Foarte importanți și studiați sînt complecșii π ciclopentadienilici și complecșii π cu liganzi carbonilici: $Fe(C_5H_5)_2$, $Co(C_5H_5)_2$, $Ni(C_5H_5)_2$, (3)-1,2-$ByC_2H_{11})Fe$-(C_5H_5), $(B_9C_2H_{11})_2N$ etc. (v. cap. 9).

Prin tratarea $Co(SCN)_2$ sau $Ni(SCN)_2$ cu C_5H_5Na în amoniac lichid se formează $Co(C_5H_5)_2$ respectiv $Ni(C_5H_5)_2$ stabili în aer și în condiții obișnuite. Fe, Co și Ni formează complecși π și cu benzenul, sau cu cicloheptatriena. Compușii cu benzenul ai metalelor din familia ferului au structură de tip sandwich și sînt foarte studiați în literatura de specialitate. Dintre acestea am prezentat în capitolul 9 ferocenii și carbonilii metaloceni.

24.3. FAMILIA PLATINEI

Asemănarea dintre elementele care formează familia platinei și mai ales între cele care sînt așezate în diade pe verticală (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) este determinată de: structura electronică exterioară similară, mărimea razei atomice care variază foarte puțin, potențialele redox pozitive și mari, primul potențial de ionizare scăzut, tendință pronunțată de a forma combinații complexe și o varietate mare a stărilor de oxidare.

Metalele rhodiu și iridiu sînt alb-argintii, celelalte sînt alb-cenușii prezentînd un luciu specific. Au temperaturi de topire și de fierbere foarte ridicate și densități foarte mari (Os are densitatea cea mai mare

Tabelul 24.5

Proprietăţi atomice şi fizice ale metalelor din familia platinei

Proprietate \ Element	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Proprietăţi atomice						
Număr atomic	44	76	45	77	46	78
Masă atomică	101,07	190,20	102,90	192,22	106,40	195,09
Configuraţie electronică	[Kr] $4d^7 5s^1$	[Xe] $5d^6 s^2$	[Kr] $4d^8 5s^1$	[Xe] $5d^7 6s^2$	[Kr] $4d^{10} 5s^0$	[Xe] $5d^9 6s^1$
Stări de oxidare	0—8	0—8	0—6	0—6	0—6	0—6
Rază metalică după *Pauling*, pm	134	135	134	136	137	139
Rază ionică după *Pauling*, pm						
M^{2+}	—	—	—	—	80	80
M^{4+}	65	66	66	66	65	65
Energie de ionizare, eV						
$M \longrightarrow M^+$	7,36	8,70	7,46	9,20	8,33	9,00
$M^+ \longrightarrow M^{2+}$	16,76	15,00	18,07	16,00	19,42	18,56
$M^{2+} \longrightarrow M^{3+}$	28,48	25,00	31,05	27,00	32,92	28,55
$M^{3+} \longrightarrow M^{4+}$	46,52	40,00	45,63	29,00	48,77	41,13
Proprietăţi fizice						
Culoare în bloc metalic	alb-argintiu					
Densitate la 20°C, kg/m^3	12 300	22 700	12 420	22 650	11 970	21 450
Temperatura de topire, °C	2 310	3 050	1 960	2 443	1 552	1 769
Temperatura de fierbere, °C	3 727	4 230	3 729	4 130	3 127	3 827
Rezistivitate electrică la 0°C, 10^6 Ω cm	7,64	9,50	4,70	6,1	10,88	10,96
Susceptibilitate magnetică 10^{-6} uem	0,43	0,04	1,1	0,13	5,40	1,10
Duritate (Mohs)	6,4	7,0	6,0	6,2	4,8	4,3
Potenţial redox la 25°C, V						
M/M^{2+}	0,45	0,70	0,60	—	0,83	1,2
M/M^{3+}	—	—	0,70	1,0	—	—
Abundenţă în litosferă, %	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$

dintre toate elementele), sînt foarte dure şi fragile. Numai Rh, Pd şi Pt sînt maleabile şi ductile, fiind mai puţin dure decît Os, Ir şi Ru. Adsorb cantităţi mari de O_2 şi H_2. Principalele proprietăţi fizice sînt prezentate în tabelul 24.5.

Ruteniul şi osmiul sînt foarte stabili faţă de acizii minerali însă reacţionează prin topire alcalino-oxidantă. În stare compactă Rh şi Ir nu reacţionează cu acizi minerali şi nici cu apa regală. În stare fin divizată Rh se dizolvă în apă regală şi H_2SO_4 concentrat fierbinte. Ambele metale sînt atacate la temperaturi ridicate de către clor, formîndu-se MCl_3, şi de către HCl concentrat sub presiune de oxigen sau de amestec $NaClO_4$ şi HCl.

La temperatură obişnuită F_2, Cl_2, O_2, S, P nu reacţionează cu metalele platinice, dar se combină cu acestea la temperaturi ridicate. Afini-

tatea pentru oxigen scade, iar față de sulf crește în perioade la metalele platinice. Pd și Pt sînt cele mai reactive dintre metalele platinice: paladiul se dizolvă în acid azotic, reacția se poate accelera în prezența oxigenului și oxizilor de azot. Pd sub formă spongioasă se dizolvă încet în HCl în prezența Cl_2 sau O_2. Platina este mai rezistentă la acțiunea acizilor însă în prezența aerului se dizolvă cu ușurință în apă regală și chiar în HCl.

Toate metalele platinice formează aliaje cu multe metale.

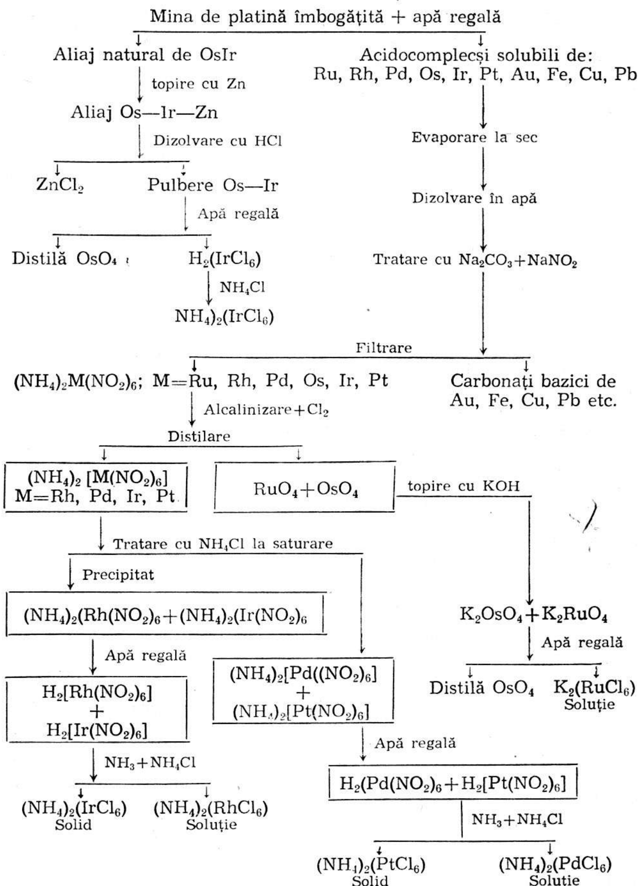
24.3.1. STARE NATURALĂ

Metalele platinice sînt considerate elemente rare deoarece conținutul lor în scoarța Pămîntului este cuprins între 10^{-5} și 10^{-6}%. Se găsesc în stare nativă mai ales sub formă de aliaje și mai rar în combinații chimice. Dintre metalele platinice, ruteniul este unul dintre cele mai puțin răspîndite și se găsește în mineralele care conțin platină. Singurul mineral al ruteniului care se cunoaște este *laurita*-RuS_2. Osmiul se găsește în natură în aliaje osmiu-iridiu (cu un conținut de 20—50% osmiu, restul iridiu). Rhodiul și iridiul se găsesc în minerale de platină, însă în cantități mici. Paladiul se găsește împreună, de obicei, cu platina, fie în stare nativă, fie în combinații. Dintre metalele platinice, platina este cea mai răspîndită în natură; se găsește în stare metalică cu cantități mici de fer, cupru, celelalte metale platinice și mai rar, cu puțin aur sub formă de granule sau pepite în greutate de cîteva miligrame pînă la cîteva kilograme, răspîndite în silicați ca olivină și piroxeni. Paladiul și platina se mai găsesc în natură și sub formă de combinații: *cooperit* (PtS), *braggit* (Pt, Pd, Ni)S, *stibipoladinit* (Pd_3Sb), *stanopoladit* (Pd_3Sn_2), *paladit* (PdO) etc. Metalele platinice se mai numesc *mina de platină* deoarece aproape întotdeauna se găsesc împreună în minereul care poartă acest nume. Depozite importante de platină și metale platinice se găsesc în U.R.S.S., Brazilia și Congo.

24.3.2. OBȚINEREA ELEMENTELOR

Separarea metalelor platinice din mina de platină se poate realiza prin diferite procedee hidrometalurgice, uneori foarte complicate, ținîndu-se seama de proprietățile acestor metale și mai ales de capacitatea lor de a forma combinații complexe și de solubilitatea combinațiilor respective.

După unul din procedee, pe care-l prezentăm schematic în continuare, mina de platină se tratează cu apă regală, solubilizîndu-se majoritatea metalelor platinice sub formă de acido-complecși. În reziduu rămîne un aliaj solid Os-Ir, care se topește cu zinc metalic. Prin tratarea acestui aliaj Os-Ir-Zn cu HCl se obține $ZnCl_2$ solubilă și pulbere de Os și Ir care cu apa regală formează OsO_4 și $H_2[IrCl_6]\cdot OsO_4$ se distilă, iar $H_2[IrCl_6]$ tratat cu NH_4Cl trece în $(NH_4)_2[IrCl_6]$. Din soluțiile acidocomplecșilor, după evaporare, reluare cu apă și tratare cu amestec de $Na_2CO_3+NaNO_2$ se separă combinații bazice de Fe, Cu, Pb, iar complecșii de tipul $(NH_4)_2[M(NO_2)_6]$ se alcalinizează și se tratează cu clor pentru îndepărta-



Schema proceselor de separare chimică a elementelor platinice

rea RuO_4 și OsO_4, apoi prin saturare cu NH_4Cl se separă hexanitrocomplecșii de Rh și Ir greu solubili, de cei de Pd și Pt ușor solubili. În continuare, prin tratare succesivă cu apă regală și apoi cu NH_3+NH_4Cl, se separă Rh de Ir, Pd de Pt sub formă de acidocomplecși. Amestecul RuO_4 și OsO_4 se topește cu KOH, se reia cu apă regală și se distilă OsO_4, iar în soluție rămîne $K_2[RuCl_6]$.

Compușii separați care conțin metale platinice se reduc la metalul respectiv, fie pe cale umedă în mediu alcalin cu hidrogen, cu metale sau alți agenți reducători cum ar fi aldehidă formică, fie pe cale uscată prin calcinare în curent de hidrogen (aproape toți compușii binari și complecși ai metalelor platinice se descompun în metale prin încălzire la aproximativ 200°C, numai Os și Ru se oxidează la OsO_4 și RuO_2, ceea ce impune reducerea cu hidrogen). Reducerea se poate face și în mediu acid cu Mg, Zn, H_2, acid oxalic etc.

24.3.3. UTILIZĂRI

Metalele platinice, datorită însușirilor deosebite pe care le posedă, ca: rezistență la acțiunea agenților chimici, tendință de aliere, temperatură de topire ridicată etc. se utilizează ca atare sau aliate cu diferite metale. Pt, Pd, Rh și Ir se folosesc pentru acoperirea suprafețelor unor piese pentru a obține o reflexie foarte bună. Metalele platinice și aliajele lor se folosesc la contacte electrice, ace pentru aparate înregistratoare de sunete, vîrfuri de penițe sau compase, pentru confecționarea termocuplurilor, a ustensilelor de laborator și a instrumentelor chirurgicale. Pd, Pt, Os și Ir se folosesc drept catalizatori la fabricarea H_2SO_4, oxidarea NH_3 pentru obținerea HNO_3, dehidrogenarea alcoolilor, hidrogenarea grăsimilor. Aliajele Pt-Pd, Pt-Os se folosesc la oxidarea hidrocarburilor, hidrogenarea acetonei, polimerizarea olefinelor etc.

24.3.4. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Deoarece asemănările între aceste elemente apar în cadrul diadelor, vor fi prezentate combinațiile chimice corespunzătoare acestor diade.

Caracteristic pentru Ru și Os este variația mare a compușilor chimici pe care îi formează funcție de stările de oxidare: —2,0, +2, +3, +4, +5, +6, +7 și +8. Cei mai stabili compuși corespund stărilor de oxidare +4, +6, +8.

În derivați ai carbonililor cum ar fi $K_2[Ru(CO)_4]$, Ru are starea de oxidare —2, iar în carbonili toate metalele platinice au starea de oxidare zero (tabelul 24.6).

Starea de oxidare +2 la Ru și Os se întîlnește la combinațiile complexe. Acestea au configurație octaedrică, sînt diamagnetice și se oxidează ușor. Se obțin prin reducerea halogenurilor MX_3 sau MX_4 sau a halogenurilor complexe. Ambele metale au preferință pentru liganzi care conțin azot: $[M(NH_3)_6]Cl_2$, $[M(dipy)_3)]Cl_2$, $K_4[Ru(CN)_6]$, $K_2[RuNOCl_5]$, $K_2[RuNO(CN)_5]$ etc.

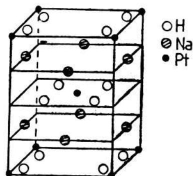
Stări de oxidare și stereochimia compușilor metalelor platinice

Stări de oxidare	NC	Geometrie	Exemple
Ru (—2)	4	Tetraedrică	$(Ru(CO)_4)^{2-}$
Rh (—1)	4	Tetraedrică	$(Rh(CO)_4)^-$
M (0)	5	Bipiramidă trigonală	$Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$, $Rh_2(CO)_8$, $Ir(NH_3)_5$, $Pd(PF_3)_4$, $Pt(PR)_3)_4$
M (+1)	6	Octaedrică	OsI, $(Os(Nr_3)_6)$, $Br(Rh_2(CO)_4Cl_2)$, $(IrClCO(Pr_3)_2)$
M (+2)	6	Octaedrică	$(Ru(CN)_6)^{4-}$, $RuCl_2$, $Ru(NH_3)_6)^{2+}$, $OsCl_2$, $(Os(CN)_6)^{4-}$, $Rh(OCOR)_2)_2$, $(Ir(NH_3)_4Cl_2)$, PdX_2(F, Cl, I), PtX_2(Cl, Br, I), PdO, PdS, PtO, PtS.
M (+3)	6	Octaedrică	RuX_3(F, Cl, Br, I), OsX_3(Cl, Br, I), RhX_3(F, Cl, Br, I), IrX_3(F, Cl, Br, I)
M (+4)	6	Octaedrică	RuX_4(F, Cl), OsX_4(F, Cl, Br), RhX_4(F, Cl), IrX_4(F, Cl), RuO_2, RuS_2, OsO_2, OsS_2, RhS_2, $IrO=IrS_2$, $(PdX_6)^{2-}$(F, Cl), PtX_4(F, Cl, Br, I), PdS_2, PtO_2, PtS_2.
M (+5)	5	Bipiramidă trigonală	RuF_5, OsF_5, $(TrF_6)^-$, PtF_5
M (+6)	6	Octaedrică	RuF_6, OsF_6, $(OsO_4)^{2-}$, RhF_6, IrF_6, PtF_6
Rn (+7)	4	Tetraedrică	$(RuO_4)^-$
Os (+7)	6	Octaedrică	$OsOF_5$
M (+8)	8	Dodecaedrică	RuO_4, OsO_4, OsO_4F, $(OsO_3F_3)^-$, $(OsO_4(OH)_2)^{2-}$, OsF_8
Pt (+8)	10	—	$Pt(CO)_2F_8$

Compușii Ru(III) sînt mai stabili decît ai Os(III).

Tetravalența este caracteristică acestor două metale, întîlnită foarte des în combinații complexe cum ar fi $[MX_6]^{2-}$ cu X=F, Cl, Br. Ruteniul și osmiul au starea de oxidare +5 numai în fluoruri complexe $M^I[MF_6]$ și in $[M(en\text{-}H_3\ enI_2]\cdot 4H_2O$. Compuși reprezentativi ai acestor elemente în stările de oxidare 6, 7 și 8 sînt: MO_4 și oxoanionii MO_4^{2-}, $[MO_2Cl_4]^{2-}$, $[MO_4X_2]^{2-}$, RuO_4^- $[MO_2(OH)_2X_2]^{2-}$, $[MO_2(OH)_4]^{-2}$, $[MO_4(OH)_2]^{2-}$ și OsO_3N^-.

Hidruri. Metalele platinice, exceptînd Pt și mai ales Pd, au o foarte slabă afinitate pentru hidrogen. La sistemele Ru-H și Os-H s-a pus în evidență adsorbția hidrogenului pe pulberile metalice pînă la temperaturile de 188°C, respectiv 208°C. Pentru sistemele Rh-H și Ir-H interacțiunea hidrogenului cu aceste metale este discutabilă, adsorbția fiind neglijabilă. Dintre metalele platinice cea mai mare afinitate pentru hidrogen o are Pd și apoi Pt.



O hidrură complexă de platină, Na_2PtH_4, sintetizată în 1983, se prezintă ca un produs solid roșu-violet strălucitor. Analiza *Roentgen* și difracția electronică au dovedit că acest compus posedă un nou tip de structură cristalină și anume conține platina dispusă plan-pătrat, unită prin

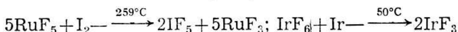
atomi de hidrogen, deci o mare diferență față de clorura complexă $K_2[PtCl_6]$, asemănătoare ca formulă.

S-a constatat că paladiul adsoarbe hidrogenul și-l reține sub formă de atomi inclus în rețeaua metalică. Hidrura de paladiu este predominant interstițială, putînd fi considerată un aliaj. Prin aceasta paladiul se comportă asemănător cu metalele grupelor IV B și V B și se diferențiază net de Pt și celelalte metale platinice.

Halogenuri și oxohalogenuri. Halogenurile și oxohalogenurile metalelor platinice sînt prezentate în tabelul 24.7.

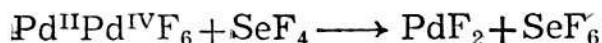
Toate metalele platinice, în afară de Pd, formează hexafluoruri a căror stabilitate crește în ordinea $Pt<Ir<Os<Re<W$ și $Rh<Ru$. În aceeași ordine crește puterea de oxidare și disociere a lor, în fluor și fluoruri (RuF_5, RhF_5, PtF_4). Cel mai activ agent de fluorurare dintre aceste hexafluoruri este PtF_6. În prezența unor donori de electroni ca Xe sau O_2 se formează hexafluoroplatinați $Xe^+[PtF_6]^-$ și $O_2^+[PtF_6]^-$. Hexafluorurile metalelor platinice sînt reactive, corosive, hidrolizează violent cu apa și sînt descompune cu ușurință de către razele ultraviolete sau de temperaturile ridicate. Pentafluorurile, MF_5, se obțin prin disocierea termică a MF_6 sau prin reacții de fluorurare.

Tetrafluorurile metalelor platinice sînt puțin studiate, iar trifluorurile, MF_3, se cunosc numai pentru M=Ru, Rh, Ir, obținîndu-se prin fluorurare directă (RhF_3), reacții de schimb cu clorurile respective, sau reducerea fluorurilor din stări de valență superioare:



$$5RuF_5+I_2 \xrightarrow{259°C} 2IF_5+5RuF_3;\ IrF_6+Ir \xrightarrow{50°C} 2IrF_3$$

Dintre fluorurile divalente este menționată numai PdF_2, care se obține prin reacția:



$$Pd^{II}Pd^{IV}F_6+SeF_4 \longrightarrow PdF_2+SeF_6$$

Metalele platinice formează numeroase cloruri, bromuri și ioduri de formule: MX_4, MX_3, MX_2 (M=Rn, Os), OsI, RhX_3, IX_3, PdX_2, PtX_4, PtX_3, PtX_2. Halogenurile de Pt(II) sînt mai puțin stabile decît cele de Pd(II). Aceste halogenuri se obțin, unele prin halogenare directă ($OsCl_3$, $OsCl_4$, $OsBr_4$, $IrCl_3$, $RuCl_2$, $PdCl_2$, $PtCl_2$, $PtCl_3$, $PtBr_3$) altele prin reducerea sau descompunerea unor compuși ($RuCl_4$ din RuO_4+HCl, $OsCl_3$ din $(NH_4)_2[OsCl_6]$, OsI_3 din $(H_3O^+)_2[OsI_6]$ IrI_3 din Ir_2O_3+HI, $PtBr_2$ și PtI_2 din $PtBr_4$ respectiv PtI_4).

Toate metalele platinice formează halogenuri complexe: Ru și Os în stările de valență (II)—(VIII), Rh și Ir în stările de oxidare (III), (IV) și (V), iar Pd și Pt în stările de oxidare (II) și (IV) (tabelul 24.7).

Oxizi și oxocompuși. Ruteniul și osmiul formează oxizi cu formule: MO_2, MO_4, MO, MO_3 (cu structură încă neprecizată).

RuO_2 se obține prin încălzirea pulberii fine de ruteniu sau a $RuCl_3$ în oxigen, la temperaturi de 500—700°C, iar OsO_2 se formează din reacția dintre Os și OsO_4 în atmosferă de NO.

RuO_2 și OsO_2 sînt produse cristaline de culoare albastră respectiv brună, care prin încălzire se disociază în metal și oxigen, iar în prezența oxidanților trec în MO_4.

Tabelul 24.7

Halogenuri și halogenocomplecși ai metalelor platinice

NO	Formula generală	*Ru*	*Os*	*Rh*	*Ir*	*Pd*	*Pt*
+1	MX		OsI				
+2	MX_2	$RuCl_2$	$OsCl_2$ OsI_2			PdF_2^- violet $PdCl_2$ roșu-negru $PdBr_2$ negru PdI_2 negru $(PdF_4)^{2-}$ $(PdCl_4)^{2-}$	$PtCl_2$ negru-roșu $PtBr_2$ brun PtI_2 negru $(PtCl_4)^{2-}$
+3	MX_3 $(MX_4)^-$ $(MX_6)^{3-}$	RuF_3 brun $RuCl_3$ brun RuI_3 negru $(RuCl_4)^-$ $(RuBr_4)^-$ $(RuF_6)^{3-}$ $(RuCl_6)^{3-}$ $(RuBr_6)^{3-}$	$OsCl_3$ roșu $OsBr_3$ negru OsI_3 negru $(OsF_6)^{3-}$ $(OsCl_6)^{3-}$ $(OsBr_6)^{3-}$	RhF_3 roșu $RhCl_3$ roșu $RhBr_3$ roșu RhI_3 negru $(RhCl_4)^-$ $(RhBr_4)^-$ $(RhF_6)^{3-}$ $(RhCl_6)^{3-}$	IrF_3 $IrCl_3$ roșu $IrBr_3$ galben IrI_3^- negu $(IrF_6)^{3-}$ $(IrCl_6)^{3-}$		$PtCl_3$ verde PtI_3 negru
+4	MX_4 $(MX_6)^{2-}$	RuF_4 galben $RuCl_4$ $(RuF_6)^{2-}$ $(RuCl_6)^{2-}$ $(RuBr_6)^{2-}$	OsF_4 galben $OsCl_4$ negru $OsBr_4$ negru $(OsF_6)^{2-}$ $(OsCl_6)^{2-}$ $(OsBr_6)^{2-}$	RhF_4 roșu $(RhF_6)^{2-}$ $(RhCl_6)^{2-}$	IrF_4 $IrCl_4$? $IrBr_4$? $(PdF_6)^{2-}$ $(IrCl_6)^{2-}$ $(IrBr_6)^{2-}$	PdF_4 roșu $(PdCl_6)^{2-}$ $(PdBr_6)^{2-}$	PtF_4 galben-brun $PtCl_4$ PtI_4 $(PtF_6)^{2-}$ $(PtCl_6)^{2-}$ $(PtBr_6)^{2-}$
+5	MX_5 $(MX_6)^-$	$(RuF_5)_4$ verde p.t. 86,5°C $(RuF_6)^-$	$(OsF_5)_4$ p.t. 70°C $(OsF_6)^-$	$(RhF_5)_4$ roșu $(RhF_6)^-$	$(IrF_5)_4$ galben p.t. 104°C $(IrF_6)^-$	—	$(PtF_5)_4$ roșu p.t. 80°C $(PtF_6)^-$
+6	MX_6	RuF_6 brun p.t. 54°C	OsF_6 galben p.t. 32°C	RhF_6	IrF_6 galben p.t. 44,8°C	—	PtF_6^- roșu
+8	—	—	OsF_8 galben	–		—	—

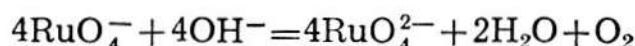
RuO_4 și OsO_4 sînt produși cristalini foarte toxici.

RuO_4 se obține prin oxidarea ruteniului cu oxidanți puternici, ca HIO_4, $KMnO_4$, Ce^{4+}, BrO_3^- sau Cl_2, iar OsO_4 se obține prin arderea osmiului metalic sau prin oxidarea sa cu acid azotic sau alți oxidanți puternici. Acești tetraoxizi au structură tetraedrică.

Sînt foarte solubili în CCl_4, H_2SO_4 etc., și au putere de oxidare foarte mare. OsO_4 este mai stabil decît RuO_4 care se descompune cu explozie la 180°C în RuO_2 și O_2 și ușor la lumină. RuO_4 se comportă diferit decît OsO_4 în soluții alcaline: RuO_4 este redus mai întîi la hidrogenorutenat (VII), iar apoi la rutenat (VI):



$$4RuO_4+4OH^-=4RuOH_4^-+2H_2O+O_2$$



$$4RuO_4^-+4OH^-=4RuO_4^{2-}+2H_2O+O_2$$

În condiții similare, OsO_4 formează $[OsO_4(OH)_2)]^{2-}$.

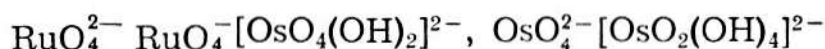
La încălzirea pulberilor metalice de Rh și Ir în oxigen, la 1 100°C, se formează Rh_2O_3 și Ir_2O_3. Acești oxizi sînt greu solubili în apă, acizi sau apă regală. RhO_2 și IrO_2 se obțin prin încălzirea pulberilor metalice în oxigen sub 700°C, care prin încălzire peste 1 200°C se descompun în oxizi inferiori. Se prezintă sub formă de cristale negre, greu solubile în apă, alcool sau acizi.

Paladiul și platina formează oxizi MO și PtO_2 (tabelul 24.8).

MO se obține prin încălzirea metalelor respective în atmosferă de oxigen. Sînt greu solubili în apă și acizi, au caracter oxidant și prin încălzire se descompun în elementele respective.

PtO_2 se obține numai prin deshidratarea PtO_2H_2O peste 400°C. Este de culoare neagră, greu solubil în apă și acizi.

Oxizii hidratați ai metalelor platinice sînt de tipul: $MO_2 \cdot nH_2O$, $M_2O_3 \cdot nH_2O$ și $PdO \cdot nH_2O$. Se obțin ca precipitate prin tratarea soluțiilor halogenurilor sau azotaților metalelor platinice cu hidroxizi alcalini. Numai precipitatele proaspăt preparate sînt solubile în acizi. Ruteniul și osmiul în stări de valență (VI) (VII) și (VIII) formează oxocompuși care sînt constituiți din anioni:



$$RuO_4^{2-}\ RuO_4^-[OsO_4(OH)_2]^{2-},\ OsO_4^{2-}[OsO_2(OH)_4]^{2-}$$

Ruteniul sau compușii săi topiți cu hidroxizi alcalini în prezența unui agent oxidant formează o masă verde ce conține ionul perrutenat RuO_4^-. La dizolvarea în apă a acestei topituri se obține o soluție colorată în portocaliu datorită ionului RuO_4^{2-}. OsO_4, în mediu puternic alcalin, formează o soluție colorată în roșu din care se izolează cristale roșii de $K_2[OsO_4(OH)_2]$. Prin reducerea perosmiaților cu alcool sau alți agenți reducători se formează ionul $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ care este roz în soluție apoasă și albastru în metanol.

Combinații complexe. Toate metalele platinice în diferite stări de oxidare sînt generatori tipici de combinații complexe. Chimia combinațiilor complexe ale metalelor platinice și în special cele care conțin ca liganzi: amoniac, amine, fosfine, arsine, sulfuri, halogenuri etc.

Oxizii metalelor platinice

Stări de oxidare	Formula	Forma cristalină și aspect	Exemple de reacții
+2	OsO	Pulbere neagră-cenușie	Greu solubil în apă și acizi. Existență îndoielnică
	RhO	Pulbere brună	Existență îndoielnică
	PdO	Pulbere neagră	Cel mai stabil oxid al Pd, se descompune la 877°C
	PtO	Tetragonal-monoclinic, de culoare neagră	Proprietăți similare PdO, $PtO+H_2 \rightarrow Pt+H_2O$
+3	Os_2O_3	Pulbere brună sau roșie	Oxidant cu solubilitate redusă în apă
	Rh_2O_3	Cristale verzi	Greu solubil în apă și acizi
	Ir_2O_3	Corindon, de culoare brună	$Ir_2O_3 \xrightarrow{400°C} 3IrO_2+Ir$; $Ir_2O_3 \xrightarrow{1\,150°C} 2Ir+\frac{3}{2}O_2$
+4	RuO_2	Rutil, de culoare albastru-negru	Este inert față de acizi
	OsO_2	Rutil de culoare brun-negru	Este asemănător RuO_2, $OsO_2 \xrightarrow{500°C} Os+\frac{1}{2}O_2$
	RhO_2	Rutil de culoare neagră	Greu solubil în apă însă solubil în acizi și baze
	IrO_2	Idem	$IrO_2 \xrightarrow{1\,100°C} Ir+O_2$
	PdO_2	Rutil de culoare roșie-brună	Oxidant, $PdO_2+2H_2 \rightarrow Pd+2H_2O$
+6	IrO_3	Pulbere albastră intens	Puțin stabil
	PtO_3	Pulbere roșie-brună	Se descompune foarte ușor
+8	RuO_4	Molecule tetraedrice, galbene-portocalii	RuO_4 oxidant puternic și foarte toxic, $RuO_4+2KOH \rightarrow K_2RuO_4+1/2O+H_2O$
	OsO_4	Molecule tetraedrice, albe	OsO_4 oxidant puternic, $OsO_4+2OH^- \rightarrow (OsO_4(OH)_2)^{2-}$; $OsO_4+8HCl \rightarrow OsCl_4+2Cl_2+4H_2O$

Se cunosc numeroși halogenocomplecși (tabelul 24.7), aminocomplecși cu cationi $[M(NH_3)_6]^{2+}$, în care NH_3 poate fi înlocuit cu H_2O, N_2, CO, H_2O ca și mulți complecși cu fosfine terțiare, arsine terțiare etc. De exemplu prin reacția dintre $[Ru(H_2O)_3]Cl_3$ sau $K_2[OsCl_6]$ cu PR_3 în alcool sau alt solvent se obțin combinații complexe: $[Ru(PR_3)_3]Cl_2$ roșu brun sau $[Ru(PR_3)_3]Cl_3$ și $[Ru_2(PR)_3)_6Cl_3]Cl$.

Pentru Rh și Ir nu sînt cunoscuți compuși care conțin ionii $[M(NH_3)_6]^{2+}$ și $[MCl_4]^{2-}$, în schimb în starea de oxidare +3 se cunoaște o foarte dezvoltată chimie a acestor metale, în special cu liganzi care conțin azot sau oxigen. Pd nu formează complecși stabili în starea de oxidare +4, în schimb Pt(IV) formează o varietate foarte mare de complecși stabili cum ar fi o serie întreagă de hexaamine $[PtAm_6]X_4$ cu toți intermediarii posibili de la M^I $[PtAmX_5]$ pînă la M_2^I $[PtX_6]$ (v. și cap. 8).

Cel mai important ion complex al platinei este $[PtCl_6]^{2-}$ care se obține la tratarea Pt cu apă regală sau cu HCl saturat cu Cl_2. De la acest ion se pot obține o varietate mare de alți complecși.

Metalcarbonilii și derivații lor sînt foarte bine studiați. (v. cap. 9).

Specific metalelor platinice este formarea combinațiilor complexe cu olefine ca liganzi.

Olefinele și poliolefinele formează un număr foarte mare de complecși cu toate metalele platinice, olefinele funcționînd ca liganzi monodontați. Cel mai bine cunoscuți sînt derivații olefino-carbonilici, ciclopentadienilmetalcarbonil-olefinici și halogenuri metal-olefinici. Sărurile metalelor platinice, în afară de cele ale osmiului, catalizează oligomerizări, polimerizări și dehidrogenări ale olefinelor cu formare intermediară de complecși olefinici. S-au putut izola $((Olefin)_2RhCl)_2$, $(Ph_3P)_2Rh(C_2H_4)Cl$, $IrCl_2(C_2H_4)$ $(olefin)_3Ir(CO)Cl$, $((Olefin)PdCl_2)$, $(Pt\text{-}olefin)X_2)_2$ etc.

Metalele platinice mai formează complecși: π-alilici de tipul ML_2 (M=Pd, Pt), RhL_3, RnL_3Cl_2 ($L=\pi\text{-}C_5H_5$, C_4H_6), etc.

La încălzirea clorurilor de ruteniu sau osmiu cu hidrocarburi aromatice, în prezența clorurii de aluminiu și pulberii de aluminiu, se formează $[(arom)_2\ M]^{2+}$ izolabili ca hexafluorofosfați.

Capitolul 25

GRUPA I B. CUPRU, ARGINT, AUR

25.1. CARACTERISTICI GENERALE

Elementele Cu, Ag, Au reprezintă o familie relativ omogenă din punctul de vedere al unor proprietăți fizico-chimice și anume: rază atomică, volum atomic, densitate, duritate, temperatură de topire, temperatură de fierbere, reactivitate chimică etc., mai apropiate de ale elementelor Ni, Pd și Pt (Tabelul 25.1).

Tabelul 25.1

Proprietăți atomice și fizice ale Cu, Ag, Au

Element / Proprietate	Cu	Ag	Au
Proprietăți atomice			
Număr atomic	29	47	79
Masă atomică	63,54	107,86	196,96
Configurație electronică	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Kr]4d^{10}5s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Stări de oxidare	+1, +2, (+3)	+1, (+2, +3)	(+1), +3
Raza metalică după *Pauling*, pm	128	143	144
Raza ionică după *Pauling*, pm			
M^+	96	126	137
M^{2+}	72	—	—
M^{3+}	—	—	85
Electronegativitate după *Pauling*	1,9	1,9	2,1
Energie de ionizare, eV			
$M \longrightarrow M^+$	7,72	7,87	9,22
$M^+ \longrightarrow M^{2+}$	20,29	21,58	20,50
$M^{2+} \longrightarrow M^{3+}$	—	—	—1,50
Proprietăți fizice			
Culoare în bloc metalic	roșu	alb	galben
Densitate la 20°C, kg/cm³	8 980	10 540	19 430
Temperatura de topire, °C	1 083	960	1 063
Temperatura de fierbere, °C	2 310	1 950	2 600
Conductivitate termică, $col \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot grd^{-1}$	0,94	1	0,75
Conductivitate electrică (Hg=1)	55,6	63,9	38,5
Duritate (scara *Mohs*)	2,5—3	2,5—2,7	2,5
Potențial redox, $E°$, M^+/M [V]	+0,522	+0,799	+1,62
Abundența în natură, %	$7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$

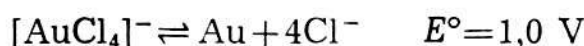
Raza atomică este mai mică la Cu și aproape identică la Ag și Au. Din cauza razelor atomice mici, aceste elemente au o puternică tendință de a deforma învelișul de electroni al atomilor cu care vin în contact, creînd legături covalente.

Același motiv conduce la o mare tendință de a forma combinații complexe precum și cauza pentru care halogenurile, sulfurile și oxizii sînt insolubili în apă.

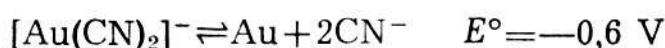
Potențialele de oxidare depind foarte mult de natura anionului. De exemplu:



$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag + 2CN^- \quad E° = -0,31\ V$$



$$[AuCl_4]^- \rightleftharpoons Au + 4Cl^- \quad E° = 1,0\ V$$



$$[Au(CN)_2]^- \rightleftharpoons Au + 2CN^- \quad E° = -0,6\ V$$

Din punct de vedere chimic elementele din grupa IB prezintă reactivitate chimică foarte redusă, caracteristică metalelor nobile.

Configurația de 18 electroni a penultimului strat exercită o ecranare slabă asupra nucleului, ceea ce determină ca electronul din stratul exterior să fie mai puternic legat de atom și deci potențialul de ionizare să fie mai ridicat față de potențialul de ionizare al metalelor alcaline, al căror penultim strat de opt electroni are un puternic efect de ecranare asupra nucleului și deci un potențial de ionizare mult mai mic.

Deoarece diferența de energie între substraturile ns și $(n-1)d$ este mică, la elementele grupei IB se constată stări de oxidare variabile $+1$, $+2$ și $+3$ cu participarea electronilor din ultimul și penultimul strat (tabelul 25.1).

Electronii penultimului strat, $(n-1)d^{10}$, participă la formarea legăturii metalice la elementele grupei IB. Aceasta determină ca energia de rețea să fie foarte mare, și, în consecință, temperaturile de topire, căldurile de vaporizare, densitățile metalelor grupei IB să fie mult mai mari decît ale metalelor alcaline (tabelul 25.1).

Deoarece Ag și Au au dimensiunile rețelei elementare foarte apropiate, acestea formează soluții solide. În cazul sistemului Cu—Ag solubilitatea este foarte mică, deoarece diferența dintre dimensiunile rețelei cristaline este mai mare.

Toate metalele grupei IB au conductibilități termice și electrice foarte mari. Argintul are cea mai mare conductibilitate electrică și termică dintre toate metalele, după care urmează cuprul. Elementele acestei grupe sînt foarte maleabile și ductile, aurul fiind cel mai ductil și maleabil dintre metale, putînd fi tras în foi de grosimea 14 μ. Dintr-un gram de aur se pot trage fire de diametru 3 μ și lungime de 2 000 m.

Deși argintul este elementul de mijloc al acestei grupe, el are o serie de proprietăți care nu sînt intermediare între cele ale cuprului și ale aurului; unele din ele avînd valori minime, iar altele valori maxime. De exemplu argintul are temperatura de topire și de fierbere cea mai mică, cel mai mic modul de elasticitate, însă are conductibilitate electrică și termică cea mai mare.

25.2. STARE NATURALĂ

Toate aceste trei metale se găsesc atît în stare nativă cît și sub formă de combinații în diferite minerale polimetalice. Minereurile de cupru pot fi grupate în trei categorii: 1) minereuri de cupru nativ; 2) minereuri de compuși oxigenați al cuprului (oxizi carbonați, silicați etc.) și 3) minereuri de sulfuri de cupru.

Sulfurile de cupru sînt cele mai frecvente și mai importante minerale de cupru: *calcozina* (Cu_2S), *covelina* (CuS), *calcopirita* ($CuFeS_2$), apoi *cupritul* (Cu_2O), *tenoritul* sau *melaconitul* (CuO), *malachitul* [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$], cel mai răspîndit dintre mineralele oxidice ale cuprului, *azuritul* [$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$], *bornitul* (Cu_3FeS_3 sau Cu_5FeS_4). Zăcăminte importante de minereuri de cupru se găsesc în America de Nord (S.U.A. și Canada), Zair, Chile, U.R.S.S., Spania, Portugalia, Jugoslavia, R. D. Germană etc. În țara noastră se găsesc puține minereuri de cupru și de slabă calitate: Baia Mare, Baia de Aramă, Bălan, Rodna, Moldova Nouă, Deva, Roșia Poieni etc.

Argintul este foarte mult răspîndit în natură, în multe minerale, dar în cantități mici, din care cauză este considerat un metal rar, al 63-lea element în ordinea abundenței în litosferă.

În natură argintul se găsește nativ, sub formă de aliaj natural cu aurul-*electrum* (Au, Ag) ca sulfuri, telururi și sulfosăruri de argint: *argetit* (Ag_2S), *hessit* (Ag_2Te), *pirargirit* (Ag_3SbS_3), *proustit* (Ag_3AsS_3), *miargirit* ($AgSbS_2$), sub formă de halogenuri de argint ca *kerargirit* ($AgCl$), *bromirit* ($AgBr$), *iodirit* (AgI). Cele mai importante zăcăminte de argint se găsesc în: Mexic, Chile, Peru, Bolivia, Canada, S.U.A., R.F.G., U.R.S.S. etc. Producția de argint în România provine mai ales din valorificarea minereurilor polimetalice din regiunea Baia Mare și în parte din minereurile auro-argentifere din aceeași regiune și din Munții Apuseni.

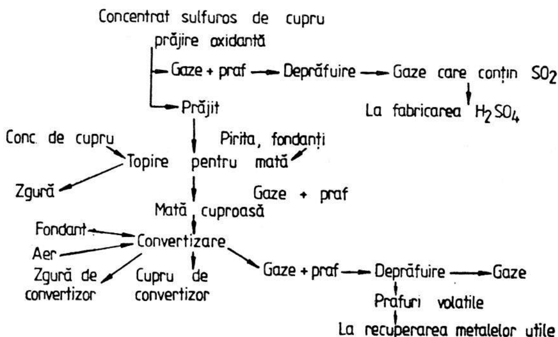
Aurul apare în natură sub formă nativă, atît singur cît și aliat cu argintul-*electrum* (73,54% Au și 20,42% Ag) sau ca telururi de aur: *săcărîmbit* [$AuTe_26Pb(STe)$],*calaverit* ($(Au, Ag)Te_2$), *silvanit* ($(AuAg)Te_4$) etc. Cele mai importante zăcăminte de aur se găsesc în Republica Sud Africană, U.R.S.S., S.U.A., Zair, Ghana, Rhodesia. În țara noastră se găsesc zăcăminte sărace de aur, în Patrulaterul Aurifer din Munții Apuseni și în regiunea Baia Mare.

25.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

Minereurile de cupru ce conțin cantități mici de element 1—4% se supun concentrării prin levigație și flotație diferențială. Concentratele obținute se prelucrează apoi:

— *hidrometalurgic*, folosind ca reactivi soluții de amoniac, de KCN, sau de H_2SO_4, după care ionii de cupru din soluție se precipită cu șpan de oțel (procedeu denumit *cementare*) sau pe cale electrolitică;

— *pirometalurgic,* procedeu care se aplică atît concentratelor cît și minereurilor bogate în cupru, cum sînt cele de sulfuri, oxizi sau carbonați. Aproximativ 80% din producția mondială de cupru se realizează pirometalurgic, urmărind succesiunea caracteristică cuptoarelor cu reverberație: (prăjire, topire pentru obținerea matei, convertizarea matei și rafinarea) după schema de mai jos.



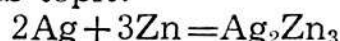
Cuprul are o afinitate mult mai mare pentru sulf decît ferul, însă se oxidează mai greu decît acesta. Din această cauză, în timpul prăjirii, FeS_2 din minereu se transformă în parte în FeS, iar altă parte se oxidează pînă la FeO și Fe_2O_3 care, în continuare, se combină cu nisipul anume adăugat, formîndu-se silicat de fer, ușor fuzibil, care trece în zgură. Astfel, se adună în partea de jos a cuptorului o mată cuproasă, topită, compusă în cea mai mare parte din Cu_2S, FeS și Fe_3O_4 cu un conținut de 30—45% Cu.

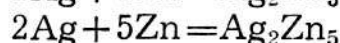
La Baia Mare se aplică procesul modern *Outokumpu,* prin care se realizează o topire rapidă a concentratelor sulfuroase.

Cuprul brut se supune rafinării termice sau electrolitice. Rafinarea electrolitică în soluție de $CuSO_4$ și H_2SO_4 desăvîrșește purificarea cuprului și se realizează în celule confecționate din plumb cu anozi din plăci de cupru rafinat termic și catozi din plăci de cupru rafinat electrolitic pe care se depune cuprul rezultat din electroliză de puritate 99,95—99,99%.

Aproximativ 90% din producția mondială de argint se extrage pirometalurgic, ca produs secundar la obținerea plumbului.

Desargintarea plumbului brut se realizează în topitură prin adăugarea de zinc cu care argintul formează compuși chimici insolubili în plumb topit:


$2Ag + 3Zn = Ag_2Zn_3$


$2Ag + 5Zn = Ag_2Zn_5$

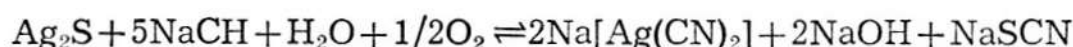

$Ag_2Zn_3 + 2Zn = Ag_2Zn_5$

Constantele de echilibru cresc cu scăderea temperaturii și de aceea adăugarea de zinc se efectuează în mai multe reprize, concomitent cu răcirea masei, după principiul extracției lichid-lichid. Compușii solizi Zn-Ag. se ridică la suprafața topiturii, se îndepărtează și se supun distilării, cînd Zn distilă. Impuritățile de plumb din argintul topit se elimină prin cupelare — procedeu ce constă în oxidarea plumbului în baia metalică — obținîndu-se litargă.

Aproximativ 20% din producția mondială de argint se obține prin prelucrarea minereurilor propriu-zise de argint,, mai întîi prin îmbogățire în argint și apoi prin: cianuare, amalgamare, clorurare etc. Cianurarea constă în tratarea minereului cu o soluție 0,4% de NaCN și agitare cu un curent de aer



$$2Ag+4NaCN+H_2O+1/2O_2 \rightleftharpoons 2Na[Ag(CN)_2]+2NaOH$$

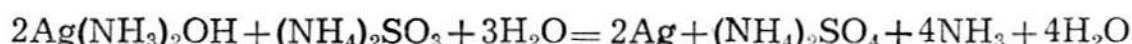


$$Ag_2S+5NaCH+H_2O+1/2O_2 \rightleftharpoons 2Na[Ag(CN)_2]+2NaOH+NaSCN$$



$$AgCl+2NaCN \rightleftharpoons Na[Ag(CN)_2]+NaCl$$

Cianurile complexe de argint sînt apoi reduse cu Zn sau Al. Argintul brut se purifică prin rafinare chimică sau electrochimică. Rafinarea chimică constă în dizolvarea Ag în HNO_3, purificarea $AgNO_3$ prin cristalizare și apoi tratare cu NH_3 și $(NH_4)_2SO_3$



$$2Ag(NH_3)_2OH+(NH_4)_2SO_3+3H_2O=2Ag+(NH_4)_2SO_4+4NH_3+4H_2O$$

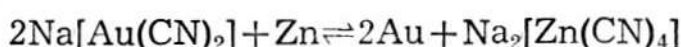
Rafinarea electrolitică se realizează folosind anozi din argint brut și soluție de azotat de argint ca electrolit.

Extragerea aurului din minereuri și concentrate se efectuează de obicei prin amalgamare, cianurare, tratare cu apă de clor, apă regală, tiouree, și prin procedee pirometalurgice. Aurul nativ din surse sărace în aur se dizolvă în soluții apoase de NaCN în prezența aerului, la temperatura de 80°C:



$$34Au+8NaCN+2H_2O+O_2=4Na[Au(CN)_2]+4NaOH$$

Reducerea $Na[Au(CN)_2]$ se realizează cu: Zn, Al, Si, C, Cu, Cl



$$2Na[Au(CN)_2]+Zn \rightleftharpoons 2Au+Na_2[Zn(CN)_4]$$

O metodă de extracție lichid-lichid transformă aurul din surse sărace, prin tratare cu apă regală, în $H[AuCl_4]$ care apoi se complexează cu baze organice și se extrage cu benzen. Atît bazele organice (săruri cuaternare de amoniu) cît și benzenul se recuperează și se reciclează (G. C. Constantinescu, 1979).

Rafinarea aurului brut se face chimic și electrochimic. Rafinarea electrochimică se realizează din soluții de $AuCl_3$ și HCl, fiind procedeul cel mai utilizat.

25.4. REACȚII ALE ELEMENTELOR

Cuprul, deși are reactivitate chimică redusă, este totuși cel mai reactiv dintre elementele grupei IB (fig. 25.1).

În bloc metalic, la temperatura camerei, cuprul nu se oxidează în aer uscat; fin divizat însă trece în oxid de cupru violet. La temperatura

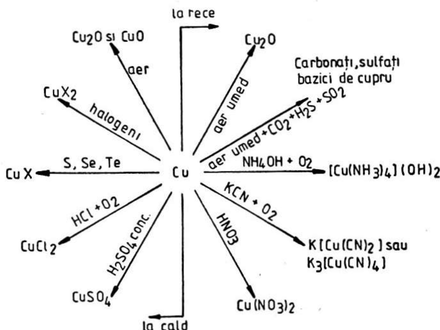
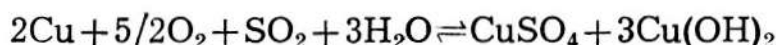


Fig. 25.1. Reacții ale cuprului.

de 200°C cuprul se oxidează la Cu_2O, apoi la CuO negru. În aer umed, cuprul se oxidează foarte lent, deoarece formează la suprafață o peliculă protectoare de Cu_2O. Dacă aerul umed conține CO_2 sau SO_2 se formează săruri bazice, albastre-verzi:



$$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$$



$$2Cu + 5/2O_2 + SO_2 + 3H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + 3Cu(OH)_2$$

Cuprul este atacat chiar de urmele de H_2S din aer, formînd pelicule cu Cu_2S și CuS.

Cuprul se combină cu toți halogenii, încet la rece și repede la cald, însă nu se combină direct cu N_2 și nici cu hidrogenul molecular.

Deoarece Cu este așezat în seria tensiunilor electrochimice imediat după hidrogen, nu înlocuiește hidrogenul din acizi, însă este atacat de acizii cu caracter oxidant. Cel mai bun dizolvant al cuprului este HNO_3 diluat

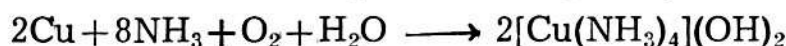


$$2Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Cuprul este atacat, în prezența oxigenului, de către acizii neoxidanți, amoniac, cianuri alcaline (acestea și în absența oxigenului):



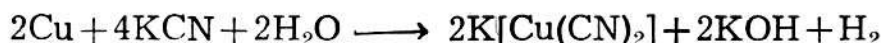
$$2Cu+4HCl+O_2 \longrightarrow 2CuCl_2+2H_2O$$



$$2Cu+8NH_3+O_2+H_2O \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_4](OH)_2$$



$$2Cu+4KCN+1/2O_2+2H_2O \longrightarrow 2K[Cu(CN)_2]+2KOH$$



$$2Cu+4KCN+2H_2O \longrightarrow 2K[Cu(CN)_2]+2KOH+H_2$$

Argintul este cel mai reactiv dintre metalele nobile, deși reactivitatea sa este foarte redusă, mai ales la temperatura camerei. Aerul uscat sau umed nu-l atacă la temperatura camerei. Sulful, halogenii și hidracizii halogenați în afară de HF, în prezența oxidanților atacă argintul. HNO_3 și H_2SO_4 fierbinte dizolvă argintul. H_2S reacționează numai în prezența O_2:



$$2Ag+2H_2S+O_2 \longrightarrow Ag_2S+2H_2O.$$

Argintul reacționează cu cianurile alcaline, la fel ca și cuprul.

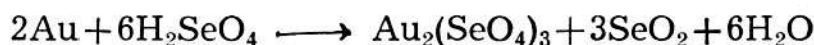
Aurul fiind cel mai slab electropozitiv dintre toate metalele prezintă cea mai mare inerție chimică. O_2 și H_2O nu atacă Au la nici o temperatură. Singurele elemente care se combină direct cu Au sînt halogenii. Aurul se dizolvă în apă regală și în H_2SeO_4 concentrat și fierbinte:



$$Au+3HCl+HNO_3 \longrightarrow AuCl_3+NO+2H_2O$$



$$AuCl_3+HCl \longrightarrow H[AuCl_4].$$



$$2Au+6H_2SeO_4 \longrightarrow Au_2(SeO_4)_3+3SeO_2+6H_2O$$

Hidroxizii alcalini împreună cu KNO_3 în topitură, peroxizii alcalini topiți, cianurile alcaline în prezența oxigenului, tiosulfații alcalini reacționează cu aurul.

25.5. UTILIZĂRI

Au, Ag și Cu fac parte din cele șapte metale cunoscute și utilizate încă din antichitate. Cuprul ocupă locul al treilea, după fer și aluminiu, din punct de vedere al utilizării metalelor. Cuprul și aliajele sale au aplicații în toate ramurile industriilor moderne ca: electrotehnică (cabluri și conductoare electrice, perii colectoare); termotehnică (schimbătoare de căldură, cazane radiatoare, serpentine); industria metalurgică (aliaje, alame, bronzuri, CuNi, Cu-Be, etc.); industria chimică: catalizator de hidrogenare sau la descompunerea hidrocarburilor, aliajul *Devvarda* degajă în prezența apei H_2 care reduce NO și NO_2 la NH_3 etc.

Argintul se utilizează în următoarele domenii: acoperirea protectoare a unor metale și la fabricarea oglinzilor; confecționarea ustensilelor, a vaselor de laborator, instrumentelor chirurgicale, obiectelor de uz casnic, bijuteriilor, acumulatoarelor Ag—ZnO etc.; catalizator în oxi-

darea alcoolilor, sinteza apei la rece etc.; argint coloidal în medicină și electrotehnică; aliaje Ag—Cu, Ag—Cu—Zn etc.

Încă din neolitic aurul a rămas un simbol al bogăției și o permanentă valoare de schimb. Ceea ce a făcut ca aurul să fie considerat un metal aparte încă din timpuri preistorice este într-o oarecare măsură culoarea lui, acel galben strălucitor parcă rupt din soare. Nici un alt element nu are acest aspect plăcut și nealterat în timp. Cuprul, utilizat de aproximativ 8000 ani, este mai roșcat și corosiv în timp, la fel ca și celelalte metale utilizabile, a căror culoare inițială este alb spre gri.

Mai importantă decît valoarea, datorată culorii sale, este extraordinara rezistență la coroziune, însușire ce i-a conferit locul preferențial printre celelalte metale. Într-adevăr, aurul în natură a rezistat condițiilor la care a fost supus, strălucind cu aceeași putere de cînd a fost descoperit.

Principalul consumator al prețiosului metal rămîne în prezent tezaurizarea sa, apoi producția de bijuterii (60—70% din producția destinată consumului), în decorațiuni industriale, placări, auriri (30%), stomatologie (5%), electronică (6%), aur coloidal în medicină, catalizator etc.

25.6. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Cuprul în stare de oxidare +2 formează cele mai numeroase și stabile combinații (tabelul 25.2) față de compușii cuprului +1 și +3 care sînt în număr mai mic și mai puțin stabili. Stabilitatea stărilor de oxidare rezultă din diagrama prezentată în figura 25.2.

Deoarece ionii Cu^{+} au structura electronică exterioară $3d^{10}$, sînt diamagnetici și incolori. Compușii cuprului monovalent sînt colorați în cazuri foarte rare: cînd conțin liganzi sau anioni colorați și cînd prezintă benzi de transfer de sarcină.

Ionii de Cu^{2+} cu configurația electronică exterioară $3d^9$ sînt colorați datorită absorbției în regiunea spectului de 600—900 mμ (albastru verde). Compușii cuprului (II), colorați în roșu sau brun, își datoresc culoarea benzii intense cu transfer de sarcină.

Tabelul 25.2

Stări de oxidare și stereochimia compușilor Cu, Ag, Au

Stări de oxidare	NC	Geometrie	Exemple
+1	2	Liniară	Cu_2O, $CuCl_2^-$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$
+1	4	Tetraedrică	CuI, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Ag(SCN)_4]^{3-}$
+1	6	Octaedrică	AgF, AgCl, AgBr
+2	4	Pătratică	$[Ag(Py)_4]^{2+}$, $CuO[Cu(Py)_4]^{2+}$, $[CuCl_4]^{2-}$
+2	6	Octaedrică	K_2CuF_4, $CuCl_2$, $K_2[Cu(EDTA)]$
+3	4	Tetraedrică	$[AgF_4]^-$, Au_2Cl_6, $K[Au(NO_3)_4]$
+3	4	Plan pătrată	$[AuCl_4]^-$, $[AuBr_4]^-$
+3	6	Octaedrică	$K_3[CuF_6]$, $[AuBr_6]^{3-}$, $[(C_2H_5)_2AuBr]_2$

Compușii cuprului monovalent sînt stabili la temperatură ridicată, se disproporționează sau sînt oxidați cu ușurință în mediu apos. Din această cauză singurii compuși stabili față de apă sînt cei insolubili în combinațiile complexe.

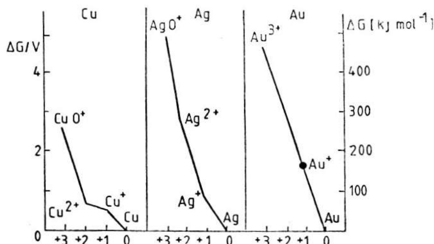


Fig. 25.2. Stările de oxidare funcție de energia liberă a elementelor grupei I B la $pH=0$.

Echilibrul:



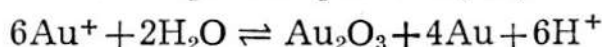
$$2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$$

în mediu apos este total deplasat spre dreapta, avînd $K=10^6$, corespunzător formării unor săruri insolubile sau unor complecși. Din această cauză sărurile solubile cum ar fi Cu_2SO_4 se disproporționează în mediu apos:

$$Cu_2SO_4 \rightleftharpoons CuSO_4 + Cu$$

Dintre stările de oxidare ale argintului cea mai stabilă este a Ag^+ (tabelul 25.2). Se cunosc foarte puțini compuși ai Ag^{2+}: AgF_2, probabil AgO și cîțiva complecși. Compuși care să conțină cu certitudine Ag^{3+} sînt extrem de puțini; se cunosc doar cîteva combinații complexe.

Deoarece diferența dintre primul și cel de-al doilea potențial de ionizare în cazul argintului este mai mare decît la cupru, înțelegem de ce în reacțiile chimice obișnuite argintul nu formează compuși divalenți ca la cupru, ci numai compuși ai Ag^+. Diferența de energie dintre subnivelele 6*s* și 5*d* fiind foarte mică, aurul va putea funcționa stabil ca trivalent, realizîndu-se cu ușurință disproporționarea: $3Au^+ \rightarrow Au^{2+} + 2Au$. Analog ionului Cu^+ și ionul Au^+ nu poate exista în soluție decît în concentrații extrem de mici, din cauza disproporționării sale în prezența apei (echilibru practic total deplasat spre dreapta):



$$6Au^+ + 2H_2O \rightleftharpoons Au_2O_3 + 4Au + 6H^+$$

Din această cauză sînt stabili în mediu apos numai compuși insolubili și combinații complexe de Au^+, în special cianurile complexe



$$[Au(CN)_4]^- + 2Au + 2CN^- \longrightarrow 3[Au(CN)_2]^-$$

Combinațiile simple ale Au^+ se obțin în stare pură extrem de greu, ele fiind impurificate de obicei cu Au și compuși ai Au^{3+}. Combinațiile

aurului trivalent sînt cele mai numeroase și mai stabile, realizîndu-se prin legături predominant covalente. Pînă în prezent nu au fost puși în evidență compuși ai Au^{2+} (tabelul 25.2).

Compuși cu formula AuS, AuO, $3AuO \cdot H_2O$ și $CsAuCl_3$ conțin probabil Au^+ și Au^{3+} și nicidecum Au^{2+}. În compusul $CsAuCl_3$ s-a dovedit prin studiu roentgenografic prezența ionilor: $[AuCl_2]^-$ (liniar) și $[AuCl_4]^-$ (plan-pătrat).

În toate stările de oxidare, ionii de cupru, argint și aur nu au configurație de gaz rar și din această cauză au o acțiune polarizantă mare și în consecință o accentuată tendință de a forma combinații complexe, din care cauză acești ioni nu pot apărea în soluție decît în concentrații extrem de mici în echilibru cu ionii corespunzător complexați.

Hidruri. Sînt cunoscuți următorii compuși ai acestor metale cu hidrogenul: CuH-solid, brun închis sau roșu (funcție de modul de obținere și timp de păstrare), corespunzînd unei hidruri interstițiale, se obține direct din elemente și se descompune începînd de la 55°C; AgH a fost identificată spectral numai în fază gazoasă (s-au obținut și alte hidruri de argint solide de culoare albă și neagră, însă a căror natură este nesigură); AuH are structură polimeră, se obține direct din elemente la temperatură ridicată și este instabilă.

Halogenuri și pseudohalogenuri. Dintre halogenurile de cupru de formule CuX și CuX_2 singura care nu se cunoaște este CuI_2, iar CuF a fost pusă în evidență numai în stare de vapori.

CuCl și CuBr se obțin prin reducerea $CuCl_2$ respectiv $CuBr_2$ cu diverși reducători: pulbere de Cu, $SnCl_2$, SO_2, $Na_2S_2O_4$, Zn, Al etc. Se poate reduce cu ușurință și $CuSO_4$ conform reacției



$$2CuSO_4 + 2NaCl + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow 2CuCl + 2H_2SO_4 + Na_2SO_4$$

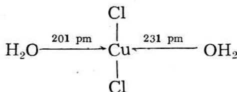
CuI se poate obține cu ușurință prin acțiunea sărurilor solubile de Cu^{2+} cu ioduri alcaline.

Halogenurile CuCl, CuBr și CuI sînt cristale tip blendă, de culoare albă, insolubile în solvenți polari însă solubile prin complexare cu NH_3, $S_2O_3^{2-}$, X^-. În stare de vapori CuCl și CuBr sînt asociate. La 850°C, CuCl se prezintă ca un trimer ciclic cu distanța Cu—Cl de 216 pm.

În starea de oxidare +2 cuprul formează următoarele halogenuri: CuF_2 albă, $CuCl_2$ galben-brună și $CuBr_2$ neagră solubilă în apă și în solvenți organici donori (acetonă, alcooli, piridină etc.).

Se obțin prin metodele generale de preparare a halogenurilor.

Rețeaua cristalină a $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ este tipic moleculară, formată din grupe plane $CuCl_2(H_2O)_2$:



Fiecare atom de cupru se mai leagă de doi atomi de clor aflați la o distanță de 299 pm, realizîndu-se astfel un octaedru distorsionat.

CuCN și CuSCN se obțin ca precipitate albe, prin acțiunea ionilor de Cu^{2+} asupra unei soluții de cianură alcalină respectiv tiocianat alcalin:



$$2CuCl_2+4KCN \longrightarrow 2CuCN+(CN)_2+4KCl$$



$$2CuCl_2+4KSCN \longrightarrow 2CuSCN+(CN)_2+4KCl+2S$$

CuCN și CuSCN se solvă în exces de cianuri, cu formare de ioni complecși $[Cu(CN)_n]^{1-n}$ și $[Cu(SCN)_n]^{1-n}$ cu $n=2$, 3, 4. $Cu(CN)_2$ și $Cu(SCN)_2$ nu sînt cunoscute.

$Cu(N_3)_2$ se obține prin acțiunea HN_3 asupra Cu sau prin precipitare cu NaN_2 a sărurilor de Cu^{2+}. Azida de cupru, $Cu(N_3)_2$, prin frecare, lovire sau încălzire explodează.

La argint s-au obținut și separat următoarele halogenuri: AgX (X=F, Cl, Br, I) și AgF_2. Numai AgF este solubilă în apă, celelalte halogenuri sînt insolubile. AgF și AgCl sînt albe, AgBr alb-gălbui și AgI galbenă. AgX se obțin prin interacțiunea între elemente sau prin precipitarea Ag^+ cu X^- (în afară de AgF).

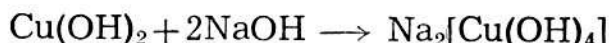
Toate aceste halogenuri de argint sînt sensibile la lumină, descompunîndu-se în elemente. AgBr este cea mai sensibilă halogenură la acțiunea luminii, din această cauză se utilizează la prepararea peliculelor fotografice.

AgCl, AgBr și AgI se dizolvă în halogenuri alcaline, hidracizi, halogenuri, cianuri alcaline, amoniac, $Na_2S_2O_3$ formînd diferiți ioni complecși: $[AgX_n]^{1-n}$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$.

AgCN și AgSCN se obțin ca precipitate albe prin interacțiunea sărurilor solubile de Ag^+ cu cianuri și sulfocianuri alcaline. În exces de reactiv se obțin complecși $[AgX_n]^{1-n}$, $n=2$, 3, 4. AgN_3 se obține ca precipitat alb prin acțiunea unei sări solubile de Ag^+ și HN_3. Încălzită explodează. AuF nu a fost obținută. AuCl se obține prin încălzirea $AuCl_3$ la 185°C, $AuCl_3 \longrightarrow AuCl+Cl_2$. AuI este mai instabilă decît AuCl și se formează la tratarea Au_2O_3 cu HI.

$AuCl_3$ se obține prin tratarea Au cu Cl_2 la 200°C. În stare de vapori este dimeră, Au_2Cl_6. În mod similar se obține și Au_2Br_6.

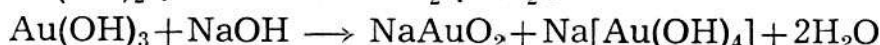
Oxizi și oxocompuși. Compușii elementelor grupei I B cu oxigenul sînt prezentați în tabelul 25.3, indicîndu-se modul de obținere și principalele proprietăți. Singurii hidroxizi ai acestor elemente sînt $Cu(OH)_2$ și $Au(OH)_3$. Ambii hidroxizi sînt precipitate, primul albastru, al doilea brun roșiatic, care se obțin prin tratarea sărurilor solubile cu Cu^{2+} respectiv Au^{3+}, cu hidroxizi alcalini. Au proprietăți amfotere, mai pronunțat acid pentru $Au(OH)_3$:



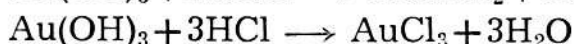
$$Cu(OH)_2+2NaOH \longrightarrow Na_2[Cu(OH)_4]$$



$$Cu(OH)_2+2HCl \longrightarrow CuCl_2+2H_2O$$

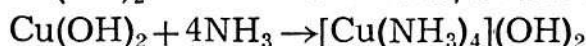


$$Au(OH)_3+NaOH \longrightarrow NaAuO_2+Na[Au(OH)_4]+2H_2O$$



$$Au(OH)_3+3HCl \longrightarrow AuCl_3+3H_2O$$

$Cu(OH)_2$ se dizolvă în soluție amoniacală:



$$Cu(OH)_2+4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Tabelul 25.3

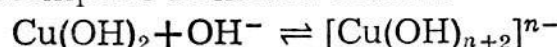
Oxizii și oxocompușii metalelor din grupa I B

Stări de oxidare	Formula	Forma cristalină și aspect	Exemple de reacții
+1	Cu_2O	Pulbere cristalină, funcție de gradul de dispersie: galbenă, roșie etc.	Prezintă cea mai mare stabilitate termică dintre compușii cuprului $Cu_2O+4NH_4OH=2[Cu(NH_3)_2]OH+3H_2O$ $Cu_2O+H_2SO_4=CuSO_4+Cu+H_2O$
	Ag_2O	Cristale cubice negre-brune	Este cel mai stabil oxid al argintului. $Ag_2O \xrightarrow{30°C} 2Ag+\frac{1}{2}\ O_2$ $Ag_2O+H_2O_2=2Ag+H_2O+O_2$
	Au_2O	Necunoscută	Instabil
+2	CuO	Pulbere neagră	$2CuO \xrightarrow{1000°C} Cu_2O+\frac{-1}{2}\ O_2$
	$Cu(OH)_2$	Pulbere galbenă	Este singurul hidroxid bine definit al cuprului. $Cu(OH)_2+2NaOH \rightarrow Na_2[Cu(OH)_4]$ $Cu(OH)_2+4NH_4OH=$ $=[Cu(NH_3)_4](OH)_2+2H_2O$
+1 și +3	AgO	Pulbere neagră conține Ag^+ și Ag^{3+}	$AgO \xrightarrow{100°C} Ag+\frac{1}{2}\ O_2$ $2AgO+2HNO_3(dil) \rightarrow$ $\rightarrow 2AgNO_3+H_2O+\frac{1}{2}\ O_2$
+3	Au_2O_3	Pulbere brună	Este singurul oxid al aurului care s-a putut izola. Este amfoter. $Au_2O_3 \xrightarrow{h\nu} 2Au+\frac{3}{2}\ O_2$
	$Au(OH)_3$	Pulbere brună-roșiatică	$2Au(OH)_3 \xrightarrow{150°C} Au_2O_3+3H_2O$
	$Au_2O_3 \cdot H_2O$	Pulbere galben-roșiatică	Este amfoter $Au(OH)_3+NaOH=$ $=NaAuO_2+Na[Au(OH)_4]+2H_2O$ $Au(OH)_3+4HCl=H(AuCl_4)+3H_2O$

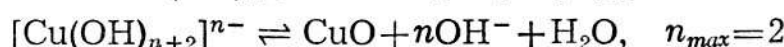
Există numeroase specii în echilibru dependente de concentrație (fig. 25.3).

Hidroxidul tetraminocupric (II) se numește *reactivul Schweizer* și are proprietatea de a dizolva celuloza.

$Cu(OH)_2$ se descompune în mediu alcalin:



$$Cu(OH)_2+OH^- \rightleftharpoons [Cu(OH)_{n+2}]^{n-}$$



$$[Cu(OH)_{n+2}]^{n-} \rightleftharpoons CuO+nOH^-+H_2O, \quad n_{max}=2$$

Pentru concentrația de 10 n a soluției de NaOH, descompunerea decurge la 42°C, iar pentru 15 n la 31°C.

În soluții alcaline pînă la concentrația de 0,1 n NaOH se formează $Cu(OH)_2$, iar pentru concentrațiile 0,1—1 n corespunde specia de ioni

$[Cu(OH)_3]^-$, însă la concentrații mai mari de 1 n NaOH se formează $[Cu(OH)_4]^{2-}$.

Combinații complexe. Cuprul, argintul și aurul formează un număr foarte mare și variat de combinații complexe cu halogenii și cu liganzi care conțin ca atomi donori: O, S, N, P, As. O mare parte din complecșii acestor metale sînt polinucleari. Cuprul monovalent poate avea cifra de

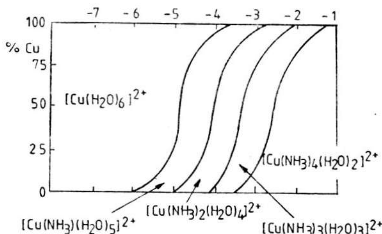


Fig. 25.3. Concentrația speciilor complexe ale cuprului funcție de concentrația în amoniac liber în soluție.

coordinație 2, 3 sau 4 realizînd cu liganzi simpli configurații tetraedrice, spre deosebire de Ag^+ și Au^+ care formează în majoritatea cazurilor structuri liniare.

Cu halogenii formează anioni complecși: $[CuX_3]^-$ și $[CuX_4]^{2-}$ ($X=F^-$, Cl^-, Br^-) de structură plan-pătrat, a căror stabilitate în soluție este relativ mică.

Complecșii cuprului (II) cu liganzi cu atomi de azot în care se realizează coordinația 4 sînt mult mai stabili decît complecșii în care se realizează cifra de coordinație 6:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu\ en_2]^{2+}$, $[Cu\ dipy_2]^{2+}$ stabilitate foarte mare;

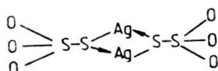
$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cu\ en_3]^{2+}$, $[Cu\ dipy_3]^{2+}$ stabilitate foarte mică

Cuprul formează o serie de complecși polinucleari cum ar fi compușii dimeri ai cuprului (II) cu acizii carboxilici în care se realizează o interacție Cu-Cu, printr-o cuplare parțială a spinilor celor doi ioni de Cu (II).

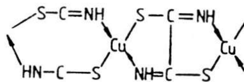
Ag^+ are mare capacitate de complexare, formînd specii complexe:

$[AgX_2]^-$; (X=Cl, Br, I, CN, SCN), $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(S_2O_3)_n]^{1-2n}$

($n=1, 2, 3, 4, 5$) etc.



Legături prin punți de sulf în complexul $[Ag(S_2O_3)_{-2}]^{3-}$



Fragment din polirubeantul de cupru (II)

Ionii Au^+ și Au^{3+} au o mare capacitate de complexare, formînd în mediu apos specii complexe stabile ca $[Au(CN)_2]^-$, $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, $[AuCl_2]^-$, $[AuBr_2]^-$, $R_3P \rightarrow AuX$, $R_3As \rightarrow AuX$, $R_2S \rightarrow AuX$ (R=radical alchil sau aril și X=Cl, Br, I), $[AuF_4]^-$, $[AuCl_4]^-$, $[AuBr_4]^-$, $[Au(CN)_4]^-$ etc. Complecșii care provin de la Au^+ au configurație liniară, iar cei ai Au^{3+} au structură plan-pătrat. Formarea $[AuCl_4]^-$ sau $[AuBr_4]^-$ și cuplarea lor cu cationi ai bazelor cuaternare de amoniu permite extragerea lor din soluție apoasă cu benzen și dozarea cantitativă a aurului (G. C. Constantinescu, 1974).

În ultimul timp au fost studiate noi combinații complexe de Cu^{2+}, Ag^+ și Au^{3+} cu structură macromoleculară, provenind de la poliesteri-uretani sintetizați din dibenzildiizocianat, polietilenadipat și glicol sau din diizocianat de difenilmetan polietilenadipat și glicol (Roșca I, Palmaru M, 1980).

Aceste combinații complexe se pot utiliza la separarea Ag^+ Au^{3+}, la obținerea Ag și Au foarte fin divizat etc.

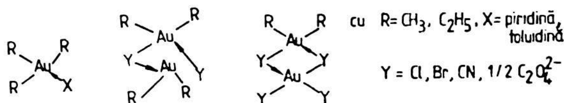
Compuși element-organici. Chimia compușilor organo-metalici ai Cu, Ag și Au este puțin dezvoltată.

Cei mai importanți compuși organo-cuprici sînt: CuC_2H_5, CuC_6H_5 de culoare verde care se obțin din CuI și C_2H_5MgI sau C_6H_5MgI, CuC=CR, obținuți prin barbotarea hidrocarburilor acetilenice în soluții amoniacale ale sărurilor de cupru (se obține și Cu_2C_2).

Compușii organo-argintici sînt în număr mai mic și mai puțin stabili decît ai cuprului. Se obțin, ca și la cupru, compușii AgC_6H_5, AgC_2H_5, AgC=CR. Acetilurile de cupru și argint, CuC_2 și Ag_2C_2, explodează prin lovire cînd sînt uscate.

Au^+ formează numai derivați arilici, care se obțin prin acțiunea bromurii de aril-magneziu asupra AuCOCl în eter.

Aurul (III) formează numai derivați alchilici, ca de exemplu



Prin interacțiunea $H[CuCl_4]$ cu $C_6H_5C \equiv CH$ sau $C_4H_9C \equiv CH$, în mediu reducător, se obțin combinații ciclice polinucleare $(RC \equiv CAu)_4$. Din derivați *Grignard* și AuX_3 (X= Cl, Br, I, CN) s-au obținut polimeri $(R_2AuX)_n$, în majoritate tetrameri ciclici.

Capitolul 26

GRUPA II B. ZINC, CADMIU, MERCUR

26.1. CARACTERISTICI GENERALE

Proprietățile elementelor din grupa II B variază mai regulat, în funcție de numărul atomic, decît proprietățile elementelor grupei I B, aceste elemente distingîndu-se în același timp și printr-o activitate chimică mai mare. Singurii electroni de valență ai acestor elemente sînt cei din ns^2, deoarece substratul $(n-1)d^{10}$ este complet și promovarea electronilor nu se realizează în legături chimice; drept consecință, punctele de topire și de fierbere sînt mai coborîte decît la elementele grupei I B și în compuși formează numai ionii: Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} și Hg_2^{2+} ($-Hg-Hg-)^{2+}$ izoelectronici cu ionii Cu^+, Ag^+ și Au^+. Ionii Hg_2^{2+} au tendința de a se disproporționa: $2Hg_2^{2+} \longrightarrow Hg^{2+} + Hg$.

Potențialele de ionizare de ordinul I sînt relativ mici, normale pentru metalele de tranziție, excepție făcînd Hg la care valorile sînt mai ridicate. Deoarece potențialele de ionizare de ordinul III sînt foarte mari, nu există ioni trivalenți M^{3+}.

Potențialele redox (M^{2+}/M) pentru Zn și Cd sînt negative, corespunzător metalelor puternic reducătoare, însă Hg are potențial redox pozitiv, caracteristic pentru metalele nobile. Zn și Cd se dizolvă cu ușurință în acizi diluați, cu degajare de H_2, însă Hg se dizolvă numai în acizi oxidanți concentrați: H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$ etc. Dacă acidul este în exces, se formează săruri de mercur II (Hg^{2+}), iar dacă mercurul este în exces se formează săruri de mercur I (Hg_2^{2+}).

Principalele caracteristici fizice ale acestor metale sînt prezentate în tabelul 26.1.

Zincul și cadmiul sînt metale alb-albăstrui, al căror luciu intens dispare prin oxidare superficială la aer. Zn este casant la temperatura camerei însă devine maleabil între 100 și 150°C, putînd fi laminat cu ușurință. Peste 200°C devine atît de casant încît poate fi sfărîmat cu ușurință în particule foarte fine.

Spre deosebire de zinc, cadmiul este maleabil și ductil chiar la temperatura camerei. Cadmiul este mai puțin dur decît zincul. Mercurul este

Tabelul 26.1

Proprietăți atomice și fizice ale Zn, Cd și Hg

Proprietate / Element	Zn	Cd	Hg
Proprietăți atomice			
Număr atomic	30	48	80
Masă atomică	65,37	112,40	200,59
Configurație electronică	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
Stări de oxidare	+2	+2	+1, +2
Raza metalică, pm	138	154	157
Raza covalentă după *Pauling*, pm	131	148	148
Raza ionică după *Pauling* M^{2+}, pm	74	97	110
Electronegativitate după *Pauling*	1,6	1,7	1,9
Energie de ionizare, eV			
$M \longrightarrow M^+$	9,30	9,0	10,43
$M^+ \longrightarrow M^{2+}$	17,89	16,84	18,65
$M^{2+} \longrightarrow M^{3+}$	39,66	37,47	34,3
Proprietăți fizice			
Culoare în bloc metalic	alb	alb	alb
Densitate la 20°C, kg/m^3	7 140	8 640	1 355
Temperatura de topire, °C	419,4	320,9	—38,89
Temperatura de fierbere, °C	907	767	356,9
Conductivitate termică la °C	28,98	91,98	8,36
Conductivitate electrică (Hg=1)	16,3	14,9	1
Duritate (scara *Mohs*)	2,3	2,0	—
Potențial redox, E°, la 25°C [V] M^{2+}/M	0,762	0,402	—0,854
Abundență în natură, %	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$

alb strălucitor ca argintul, fiind singurul metal lichid la temperatura camerei.

Dintre toate metalele grupei II B, zincul este cel mai reactiv, însă mult mai puțin reactiv comparativ cu elementele grupei II A.

Cadmiul se aseamănă mult, din punct de vedere chimic, cu Zn, avînd proprietăți reducătoare și reactivitate chimică mai slabă ca acesta. Mercurul are reactivitatea chimică cea mai redusă dintre metalele acestei grupe. Zincul are caracter reducător pronunțat. $E°$—0,76 V; deplasează metalele mai puțin active din soluțiile sărurilor lor, reduce în soluții acide cromații, permanganații, azotații, unii oxizi (CuO, PbO, NiO, CdO etc.), sărurile de Fe^{3+}, Sn^{4+} etc. În aer uscat lipsit de impurități, zincul pur este stabil, însă în aer umed se acoperă cu un strat subțire aderent și compact de oxid și carbonat bazic de zinc care împiedică desfășurarea reacției mai departe:



$$4Zn + CO_2 + 7H_2O \rightarrow ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 + 4H_2$$

26.2. STARE NATURALĂ

Mercurul este singurul element din această grupă care se găsește nativ în scoarța terestră. Zincul este mai puțin răspîndit în natură decît

Zr, V, Ti, Sr etc., însă apare cu minerale bogate în zinc: cum ar fi *blenda* (*ZnS*) însoțită de obicei de PbS *(galenă)* sau într-un amestec de $ZnCO_3$ și Zn_2SiO_4 numit *calamină,* în ZnO *(zincit),* $Zn(Al_2O_4)$ *(gahnit),* $ZnCO_3$ (*smithsonitul* sau *spatul de zinc*).

În România se găsesc zăcăminte modeste de zinc la Rușchița, Dognecea (Banat), Herja, Baia Sprie, Cavnic (reg. Baia Mare), Baia de Arieș, Muncelul Mic (M. Apuseni). Cadmiul apare în minereuri de zinc sub formă de *manteponit* (CdO), *otowit* (carbonat bazic de cadmiu și *greenochit* (CdS).

Mercurul se găsește sub formă de *cinabru* (HgS), roșu care este aproape singura sursă naturală de obținere a mercurului. Minerale mai puțin importante sînt *calomel* (Hg_2Cl_2), *coloradoit* (HgTe), *coxinit* (Hg_2I_2) etc. Zăcăminte bogate de mercur se găsesc în Spania, Italia, U.R.S.S., Iugoslavia, S.U.A. etc., iar în România în Munții Apuseni și în Munții Harghita în mici cantități și cu conținuturi sărace.

26.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

Deoarece aproape toate minereurile de zinc sînt polimetalice cu un conținut relativ mic de zinc, acestea sînt supuse în prealabil unei concentrări care se face, de obicei, prin flotație; în continuare, din concentrate se extrage zincul prin procedeele pirometalurgice (procedeul distilării), sau hidroelectrometalurgic.

Procedeul pirometalurgic constă în prăjirea oxidantă a concentratelor pînă cînd rezultă oxidul de zinc care se reduce apoi cu cărbune, la temperaturi de 1 000—1 300°C. La aceste temperaturi se



$$2ZnS+3O_2=2ZnO+2SO_2 \qquad ZnCO_3=ZnO+CO_2$$

asigură reducerea completă a oxidului de zinc și a dioxidului de carbon care, în cantitate chiar mică, reoxidează vaporii de zinc în timpul condensării.

Deoarece zincul are temperatura de fierbere scăzută, 207°C, se separă în stare de vapori. El trebuie ferit de prezența aerului deoarece se oxidează foarte ușor.

Zincul obținut prin condensarea vaporilor după procedeul pirometalurgic are o puritate de 97—98%, conținînd: Pb, Fe și urme de Cd, Ga, Ge, As etc.

Obținerea zincului de puritate mai avansată se poate realiza prin rafinare în următoarele variante: distilare fracționată, retopire în cuptor cu flacără sau dizolvare anodică. În țara noastră se obține zinc prin procedeul pirometalurgic la Copșa Mică.

Deoarece reducerea și distilarea prin procedeul pirometalurgic se efectuează cu randamente mici, se folosește tot mai mult procedeul hidro-electrometalurgic, care constă în dizolvarea în acid sulfuric a minereurilor de zinc concentrate sau prăjite și apoi electrolizarea soluției de $ZnSO_4$.

Cadmiul urmează exact metalurgia zincului, separarea cadmiului de zinc efectuîndu-se prin distilări fracționate. Puritatea cadmiului obținut prin electroliză este de 99,4—99,5%. El poate fi obținut de puritate 99,998%, prin sublimări în vid sau în curent de H_2. Mercurul se obține prin prăjirea minereurilor la cinabru la 600°C și apoi condensarea vaporilor de Hg ($HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$). Reducerea HgS se poate realiza la 600°C cu Fe sau CaO, pentru obținerea Hg pur: $4HgS + 4CaO \rightarrow 4Hg + 3CaS + CaSO_4$; $HgS + Fe \rightarrow Hg + FeS$.

26.4. REACȚII ALE ELEMENTELOR

Cadmiul se combină la temperatura camerei cu oxigenul din aer formînd o peliculă aderentă de CdO ce împiedică înaintarea oxidării. Mercurul se acoperă cu un strat de oxid, Hg_2O, numai în aer umed. Prin încălzire în aer toate metalele grupei II B se aprind formînd oxizii respectivi MO.

Cu halogenii reacția se desfășoară chiar la temperatura camerei, formîndu-se halogenurile respective: MX_2; Zn și Cd în stare de pulbere reacționează energic la cald cu S, Se, Te, P, As etc. formînd compușii respectivi. Mercurul se combină cu sulful la temperatura camerei prin simplă mojarare, la fel se comportă și cu Se și Te.

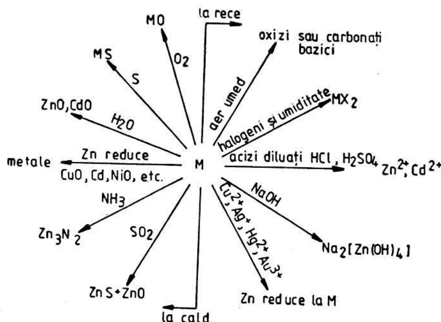
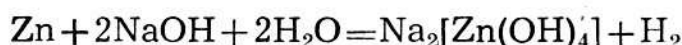


Fig. 26.1. Proprietăți chimice ale metalelor grupei II B.

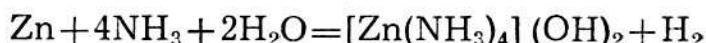
Zn și Cd încălzite la roșu reacționează cu vaporii de apă formînd oxizii respectivi și hidrogen.

Zn și Cd fiind situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice reacționează cu acizii diluați neoxidanți, iar Hg reacționează numai cu acizii cu caracter oxidant. Zincul este singurul metal

din această grupă care reacţionează cu soluţii de hidroxizi alcalini şi cu amoniac, formînd compuşi complecşi (fig. 26.1).



$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$



$$Zn + 4NH_3 + 2H_2O = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2$$

26.5. UTILIZĂRI

Cele mai importante utilizări dintre aceste metale le are Zn şi apoi Hg. Zincul se foloseşte la zincarea tablelor de oţel, la confecţionarea unor profile, piese din zinc turnate, electrozi pentru elemente galvanice, ca reducător în laboratoare şi industrie, la extracţia Au şi Ag. O mare cantitate de zinc metalic se utilizează pentru obţinerea aliajelor, în special a alamelor.

Cadmiul se foloseşte în mai mică măsură la acoperirea oţelului pentru a-l proteja de rugină, însă se utilizează mai mult pentru obţinerea aliajelor cu punct de topire scăzut şi, ca amalgam, la plombe dentare.

Mercurul metalic se utilizează la aparatele de măsurare a presiunii şi temperaturii (termometre, barometre, manometre), la pompe de vid, la analize de gaze, la lămpi de cuarţ, la prepararea unor unguente şi a unor compuşi chimici (cinabru utilizat în pictură, fulminat de mercur ca amorsă pentru explozivi etc.). Cantităţi mari de mercur se utilizează pentru obţinerea amalgamelor.

26.6. COMBINAŢII ALE ELEMENTELOR

Starea de oxidare +2 este exclusivă pentru Zn şi Cd, dar coordinarea speciilor poate fi diferită (tabelul 26.2). În compusul solid $Cd_2[AlCl_4]$ s-au pus în evidenţă şi specii Cd_2^{2+} cu legături Cd—Cd ce apar în spectre *Raman* la $183 \pm 3\ cm^{-1}$. Mercurul apare şi ca ioni Hg_2^{2+} în

Tabelul 26.2

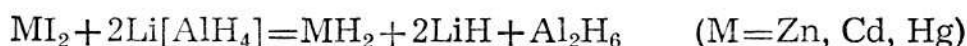
Stereochimia compuşilor Zn, Cd şi Hg în stare de oxidare +2

NC	Geometrie	Exemple
2	Liniară	$Zn(CH_3)_2$; HgO, $Hg(CN)_2$
4	Tetraedrică	$Zn(CN)_4)^{2-}$, $ZnCl_2$, ZnO, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$
5	Bipiramidă-trigonală	$[Zn(SCN)tren]^+$, $[CdCl_5]^{3-}$
6	Octaedrică	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, CdO, $CdCl_2$, $Hg(en)_3$
8	Pătratic antiprismatic	$[Hg(NO_2)_4]^{2-}$ (fiecare azot ocupă două poziţii)

$Hg_2(NO_3)_2$ și $Hg_2(ClO_4)_2$. Distanța Hg—Hg este de 243 pm în compuși solizi ca Hg_2F_2 și 269 pm în Hg_2I_2.

Hidruri. Elementele grupei II B formează următoarele hidruri: ZnH_2 $(CdH_2)_2$ și HgH_2 care se încadrează între hidrurile interstițiale și cele covalente sau ionice.

Hidrurile elementelor din grupa II B se sintetizează prin metode indirecte. Una din metodele de obținere a ZnH_2, $(CdH_2)_n$ și HgH_2 este tratarea iodurilor respective cu $Li[AlH_4]$:



$$MI_2+2Li[AlH_4]=MH_2+2LiH+Al_2H_6 \qquad (M=Zn, Cd, Hg)$$

Aceste hidruri sînt instabile, descompunîndu-se la 90°C, ZnH_2 la —22°C CdH_2 și la —90°C HgH_2.

Halogenuri și pseudohalogenuri. Elementele grupei II B formează seria completă a dihalogenurilor, dicianurilor, ditiocianaților și azidelor.

Principalele metode de obținere ale halogenurilor sînt: reacția directă între elemente, reacția între carbonați sau oxizii acestor metale și hidracizi etc.

Cu excepția HgF_2 care este ionică, toate celelalte dihalogenuri de mercur II sînt covalente și în apă nu ionizează, deși sînt relativ stabile. Spre deosebire de fluoruri, celelalte dihalogenuri de zinc și cadmiu se dizolvă ușor în apă și alcool.

Prin tratare cu soluții de amoniac sau de halogenuri alcaline dihalogenurile de zinc și cadmiu formează aminocomplecși $[M(NH_3)_n]X_2$ ($n=2, 4, 6$) respectiv acidocomplecși $M^I[MX_3]$ și M^I_2 $[MX_4] \cdot HgX_2$ formează $M^I[HgX_3]$ și M^I_2 $[HgX_4]$.

Halogenurile Hg_2X_2 au molecule liniare X—Hg—Hg—X, cristalizează în sistem tetragonal (cu excepția Hg_2F_2 cristale cubice). Toate halogenurile acestor metale sînt albe în afară de HgI_2 care este roșie sau galbenă și Hg_2I_2 galbenă. Cianurile de zinc, cadmiu și mercur se obțin prin tratarea hidroxizilor sau carbonaților cu $(CN)_2$ sau HCN. Sînt insolubile în apă în prezența cianurilor alcaline, se solvă prin complexare formînd M^I_2 $[M(CN)_4]$.

Tiocianații acestor metale se obțin prin precipitarea ionilor respectivi cu ioni SCN^- sau prin tratarea hidroxizilor, carbonaților etc. de Zn, Cd și Hg cu HSCN. Cianurile și tiocianații sînt albi cu excepția $Hg_2(CN)_2$ verde.

Oxizi și oxocompuși. Elementele grupei II B formează următorii compuși cu oxigenul: ZnO, ZnO_2, CdO, CdO_2, HgO, Hg_2O_2, HgO_2.

Oxizii de tipul MO se obțin fie prin descompunerea termică a unor săruri și hidroxizi, fie prin oxidarea directă a metalelor.

Oxidul de zinc este o pulbere albă la temperatura obișnuită care prin încălzire devine galben. Supus în prealabil unui tratament termic prezintă, fără adaos de activator, o luminescență galbenă, verde sau violetă, în funcție de tratamentul preliminar. Prezintă caracter amfoter și este insolubil în apă, însă se solvă în soluții amoniacale, la fel ca și CdO, formîndu-se $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ respectiv $[Cd(NH)_3)_4]^{2+}$.

Oxidul de cadmiu se găsește în natură sub formă de mici cristale octaedrice, negre, strălucitoare. Culoarea oxidului de cadmiu depinde de mărimea particulelor și poate fi: galbenă, galben-portocalie, brună, portocalie sau neagră.

Oxidul de cadmiu își schimbă reversibil culoarea, prin încălzire, de la portocaliu la brun închis.

Prin tratarea soluției unei sări de Hg(I) cu hidroxid alcalin se obține un precipitat negru care se credea că ar fi Hg_2O, însă în realitate este un amestec de HgO și Hg:

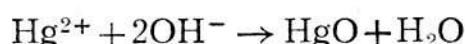


$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO + Hg + 2H_2O.$$

Oxidul de mercur (II) se prezintă sub două forme:

1) pulbere cristalină de culoare roșie care se obține prin oxidarea mercurului între 300—350°C sau prin descompunerea termică a azotaților de Hg (II) sau Hg (I);

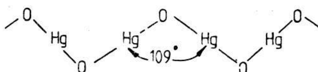
2) cristale galbene care se obțin în exces de hidroxid alcalin la tratarea unei soluții de clorură sau de azotat de Hg (II):



$$Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow HgO + H_2O$$

Oxidul roșu diferă de oxidul galben numai prin gradul de dispersie. Oxidul galben este mai fin divizat și mai reactiv.

Oxidul de mercur are o structură în lanț:



În afară de hidroxidul de mercur care nu s-a putut izola deoarece se descompune spontan în HgO și H_2O, ceilalți hidroxizi ai metalelor grupei II B se pot obține prin metodele obișnuite.

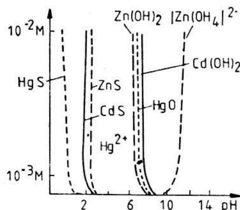


Fig. 26.2. Domenii de existență ale sulfurilor și hidroxizilor metalelor grupei II B.

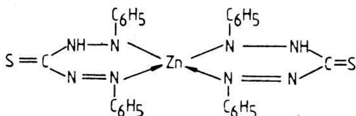
$Zn(OH)_2$ este precipitat alb, amfoter și se prezintă în cinci varietăți cristaline: α, β, γ, δ și ε din care numai ultima este stabilă, ca produs de transformare în timp, al primelor patru modificări (fig. 26.2).

Combinații complexe. Deoarece elementele acestei grupe au substratul *d* complet ocupat, în complecșii pe care îi formează nu contribuie

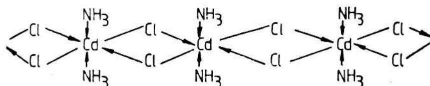
efectul de stabilizare al cîmpului liganzilor și din această cauză influența hotărîtoare în stereochimia acestor compuși este determinată de volumul ionic, de forțele electrostatice și de tăria legăturii covalente. Cifra de coordinație mai des întîlnită este 4 și apoi 6. Pentru Cd^{2+}, datorită efectului de volum se justifică cifra de coordinație 6, iar pentru Zn^{2+} cifra de coordinație 4 este mai preferată. Zincul, formînd legături cu un caracter mai ionic decît celelalte elemente din această grupă, are preferință să formeze legături mai stabile cu fluorul și oxigenul, iar cadmiul și mercurul realizează legături mai strînse cu liganzii care conțin atomi donori: Cl, Br, I, S, P, As. În complecșii tetracoordinați participă orbitali hibrizi sp^3 corespunzători unei configurații tetraedrice.

Cifra de coordinație 3 și 5 se întîlnește foarte rar la atomii acestor elemente în combinațiile complexe. Chiar în complecșii $Na[Zn(OH)_3]$, $Na[ZnCl_3]$, $K[ZnF_3]$ etc. cifra de coordinație este 6 realizîndu-se rețele cristaline de tip perowskit. Stabilitatea halogeno-complecșilor de cadmiu crește de la Cl la I, în seria CdX_3 $[CdX_4]^{2-}$, $[CdX_5]^{3-}$, $[CdX_6]^{4-}$.

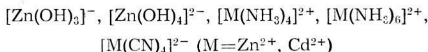
În acetil-acetonatul de zinc, Zn $ac \cdot ac_2 \cdot H_2O$, atomul central este pentacoordinat. De mare importanță pentru chimia analitică este ditizonatul de zinc de culoare roșie purpurie care are structura:



În complexul $[Zn(NH_3)_2]Cl_2$ zincul este coordinat tetraedric dar în compusul similar al cadmiului $[Cd(NH_3)_2]Cl_2$ cadmiul este hexacoordinat:



În soluție au stabilitate mai mare complecșii acestor elemente cu OH, CN, NH_3 și o serie de liganzi organici:



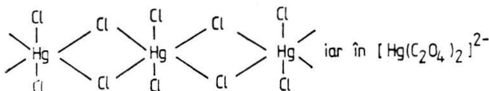
$$[Zn(OH)_3]^-, [Zn(OH)_4]^{2-}, [M(NH_3)_4]^{2+}, [M(NH_3)_6]^{2+},$$

$$[M(CN)_4]^{2-} \ (M = Zn^{2+}, Cd^{2+})$$

Pentru Mg(I) se cunosc puține combinații complexe stabile printre care $[Hg_2(P_2O_7)_2]^{6-}$, $[Hg_2(P_2O_7)OH]^{3-}$, $[Hg_2C_6H_5NH_2]^{2+}$ etc.

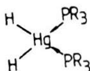
Spre deosebire de Hg_2^{2+}, ionul Hg^{2+} formează o mare varietate de complecși cu liganzi care conțin ca atomi donori: halogeni sau N, C, S, P, As, O. Legătura mercur-ligand este predominant covalentă. Cifra de

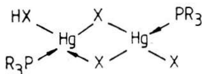
coordinație în acești complecși este 2, 4 și mai rar 5 și 6. În HgX_3 mercurul este hexacoordinat:



$[Hg(NO_2)_4]^{2-} \cdot [Hg(SO_3)_2]^{2-}$, tetracoordinat.

Dihalogenurile de mercur, în afară de HgF_2, formează cu fosfinele și arsinele terțiare complecși cu diferite structuri dintre care amintim:

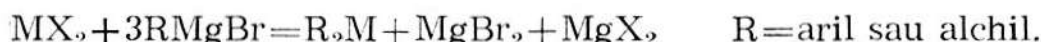




Importanță practică prezintă combinațiile complexe ale acestor elemente cu poliesteruretanii (Roșca I și colaboratorii, 1980). Un compus al mercurului cu valență inferioară celor obișnuite și cu compoziție $Hg_4[AsF_6]_2$ a fost sintetizat prin reacția dintre mercur metalic și AsF_5 în SO_2 lichid (R. Gillespie și colab. 1983).

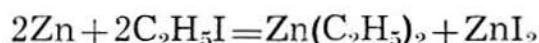
Solidul obținut are cationi Hg_4^{2+} dispuși aproape liniar și care sînt legați între ei prin legături scurte Hg—Hg.

Compuși element-organici. Toate elementele acestei grupe formează compuși organometalici care se pot obține prin reacția dintre halogenurile respective și derivați organo-magnezieni în soluție eterică:

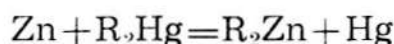


$$MX_2 + 3RMgBr = R_2M + MgBr_2 + MgX_2 \qquad R = \text{aril sau alchil.}$$

sau prin acțiunea metalului respectiv asupra derivaților organici:



$$2Zn + 2C_2H_5I = Zn(C_2H_5)_2 + ZnI_2$$



$$Zn + R_2Hg = R_2Zn + Hg$$

Numai compușii organo-mercurici sînt stabili în aer și apă. Ei au o structură liniară.

Zincul și mercurul formează derivați cu ciclopentadienii care se deosebesc prin proprietățile lor; astfel $Zn(C_5H_5)_2$ are structură sandwich în care legăturile sînt mai mult ionice, este sensibil în aer, hidrolizează și nu se solvă decît puțin în solvenți organici; în timp ce $Hg(C_5H_5)_2$ este stabil în apă și solubil în mulți solvenți organici. La acest compus se realizează legături σ între atomul de mercur și grupele ciclopentadienice. Compușii organo-metalici ai acestor metale se utilizează în sinteze organice.

LANTANIDE

27.1. CARACTERISTICI GENERALE

14 elemente cu numerele atomice 58—71: ceriu (Ce), praseodim (Pr), neodim (Nd), prometiu (Pm), samariu (Sm), europiu (Eu), gadoliniu (Gd), terbiu (Tb), disprosiu (Dy), holmiu (Ho), Erbiu (Er), tuliu (Tm), Yterbiu (Yb) și lutețiu (Lu) se aseamănă foarte mult din punct de vedere chimic atît între ele cît și cu trei elemente ale grupei a III B: Sc, Y, și mai ales cu La. Din această cauză V. M. Goldschmit le-a numit *lantanide*.

Studierea împreună a lantanidelor ca grupă aparte este condiționată de structura caracteristică a atomilor lor. La lantanide completarea cu electroni se face în antepenultimul strat și anume în substratul 4 *f*. Structura electronică exterioară pentru Ce, Gd, și Lu este $4f^{1-3}\ 5d'\ 6s^2$, iar pentru restul lantanidelor $4f^{3-14}\ 6s^2$, ceea ce impune o justificare a transferului electronului din substratul *sd* în 4 *f*, care a devenit mai avantajos energetic (tabelul 27.1).

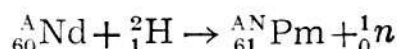
Tabelul 27.1

Structura electronică exterioară a lantanidelor

Lantanide	Configurație	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}	Raza M^{3+} [pm]	Raza atomică [pm]
Ce	$5d'6s^2$	—	$4f'$	Xe	103	181
Pr	$4f^26s^2$	—	$4f^2$	$4f'$	101	182
Nd	$4f^36s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	100	182
Pm	$4f^56s^2$	—	$4f^4$	—	98	
Sm	$4f^66s^2$	$4f$	$4f^5$	—	96	166
En	$4f^76s^2$	$4f$	$4f^6$	—	95	204
Gd	$4f^75d6s^2$	—	$4f^7$	—	94	179
Te	$4f^96s^2$	—	$4f^8$	$4f^7$	92	177
Dy	$4f^{10}6s^2$	—	$4f^9$	$4f^8$	91	177
No	$4f^{11}6s^2$	—	$4f^{10}$	—	89	176
Er	$4f^{12}6s^2$	—	$4f^{11}$	—	88	175
Tu	$4f^{13}6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$	—	87	174
Y	$4f^{14}6s^2$	$4f^{14}$		—	86	192
Lu	$4f^{14}5d6s^2$	—	$4f^{14}$	—	85	174

Lantanidele nu prezintă fenomenul periodicității proprietăților ca la celelalte elemente și din această cauză nu li se putea atribui un loc definit pentru fiecare în parte în sistemul periodic. S-a convenit să fie într-o singură căsuță alături de lantan, de la care poartă numele, sau să fie plasate în extremitatea de jos în afara sistemului periodic, fără a se cunoaște însă multă vreme numărul exact al acestor elemente.

Cu ajutorul legii lui *Moseley*, a studiului spectrelor optice a teoriei învelișului de electroni, și a teoriei mecanicii cuantice s-a precizat, conform structurii electronice, că lantanidele sînt în număr de 14 din care se cunoșteau la început numai 13; al paisprezecelea element, elementul cu numărul atomic 61, nu se găsește în natură, el a fost obținut în anul 1945 prin reacție nucleară:



$$^{A}_{60}Nd + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{AN}_{61}Pm + ^{1}_{0}n$$

Lantanidele au fost împărțite în *pămînturi ceritice* (de la Ce la Sm) și *pămînturi itrice*, (de la Eu la Lu), în strînsă legătură cu separarea lor din minereuri și pe baza variației unor proprietăți: magnetismul ionilor și solubilitatea sulfaților.

Starea de oxidare caracteristică pentru toate lantanidele este $+3$. Totuși se realizează și alte stări de oxidare, justificate în parte prin tendința obținerii uneia din configurațiile stabile $4f'(Ce^{4+})4f^7$ (En^{2+}, Tb^{4+}) respectiv $4f^{14}(Yb^{2+})$. În unele cazuri speciile ionice ca: Sm^{2+}, Nd^{2+}, Tm^{2+}, Pr^{4+}, Dy^{4+} și Nd^{4+} nu corespund configurațiilor $4f^0$, $4f^7$ sau $4f^{14}$, însă acești ioni sînt puțini stabili, fiind oxidanți sau reducători.

În seria lantanidelor se constată o descreștere periodică a razelor de la Ce la Lu, fenomen denumit de către Goldschmidt *contracția lantanidelor* și explicat astfel: substratul $4f$ este în interior, fiind inclus în antipenultimul nivel și creșterea volumului atomului provocată de creșterea numărului de electroni este compensată de atracția din ce în ce mai puternică exercitată de nucleele a căror sarcină pozitivă crește de la un element la altul.

Totuși razele atomilor Eu și Yb ies din serie, prezentînd valori anormal de mari. De fapt acestea sînt elementele care pot forma și ioni divalenți stabili.

Lantanidele se deosebesc numai prin construcția stratului antipenultim de electroni, care influențează extrem de puțin asupra proprietăților lor chimice și din această cauză sînt foarte greu de separat și purificat. Aceste elemente în stare elementară au proprietăți metalice, sînt cenușii, lucioase, însă își pierd luciul în aer umed. Lantanidele sînt puternic electropozitive, așezîndu-se în seria tensiunilor imediat după metalele alcalino-pămîntoase, din această cauză se oxidează încet în aer și reacționează cu apa la rece.

27.2. STARE NATURALĂ

Lantanidele se găsesc în natură numai sub formă de compuși. Mineralele care conțin lantanide se găsesc numai în puține locuri pe Pămînt, între care, cele mai importante sînt: U.R.S.S., Peninsula Scandinavă, S.U.A., Brazilia, India, Ceylon, Australia, Madagascar, Senegal. Minereurile de pămînturi rare conțin totdeauna amestecuri de mai multe lantanide, în unele cazuri chiar toate lantanidele. De exemplu în nisipul monazitic se găsesc fosfați de lantanide și thoriu.

Lantanidele cu numerele atomice pare se găsesc în scoarța Pămîntului în cantitate mai mare decît cele cu numere impare. Ceriul se găsește în cantitatea cea mai mare dintre lantanide, mai mult chiar decît Ag și Au luate la un loc.

Cele mai importante minerale care conțin lantanide sînt: *gadolinit*-$(Be_2FeY_2)(Si_2O_{10})$; *monazit*-$(Ce, La, Y, Th)(PO_4)$; *cerit*-$Ce_2Si_2O_7 \cdot H_2O$; *Xenotim*-YPO_4; *orthit(allanit)*-Ce_2 $(Al, Ce, Th)_2(Si_2O_{12})(Al\,OOH)$; *bostnäsit*-$(Ce, La)CO_3F$; *samorskit*-$Y_4[(Ta, Nb)_2O_7]_3$.

Aceste minerale de fapt conțin predominant de obicei una, iar uneori mai multe lantanide. De exemplu monazita este un ortofosfat de lantanide, în special din grupa ceritică, pentru care prezentăm mai jos compoziția uneia din varietăți: 3% Y_2O_3, 22% La_2O_3, 47% Ce_2O_3, 5% Pr_2O_3, 19% Nd_2O_3, 3% Sm_2O_3, 0,03% Eu_2O_3, 1,4% Gd_2O_3 și 0,5% Tb_2O_3 pînă la Lu_2O_3.

27.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

Obținerea lantanidelor este foarte laborioasă și cuprinde următoarele etape:

1) separarea lantanidelor în scopul obținerii unor produse chimice pure care se realizează prin următoarele faze: concentrarea minereului, prelucrarea chimică și separarea lantanidelor;

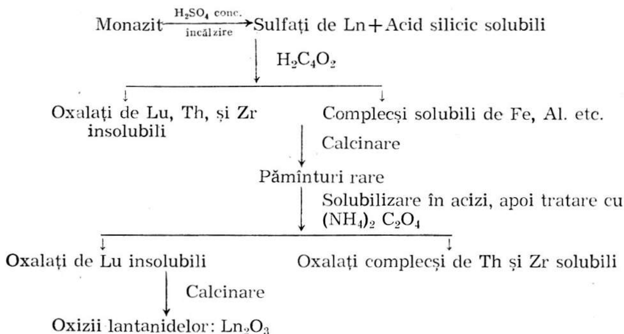
2) obținerea lantanidelor în stare metalică.

În scopul concentrării minereurilor, care inițial sînt relativ sărace în lantanide, se aplică procedee generale mecanice și fizice ca metode bazate pe diferența de greutate specifică, metode magnetice, metode electrice, flotație etc.

Separarea lantanidelor ca grupă, de restul componentelor din minereu, este o operație care se realizează relativ ușor, însă separarea lantanidelor între ele este o operație foarte dificilă și laborioasă. Acestea se realizează prin alegerea procedeelor convenabile în funcție de natura minereului.

Minereul cel mai utilizat pentru obținerea lantanidelor este nisipul monazitic care, după unele tehnologii, este supus prelucrării chimice pe cale umedă, fie prin tratare acidă, fie prin tratare bazică. Extracția lanta-

nidelor din monazit după procedeul acid se realizează după următoarea schemă:



Oxizii lantanidelor Lu_2O_3 obținuți în stare pură prin procedeul prezentat mai sus se tratează cu acizi, de preferat HCl, HNO_3 sau H_2SO_4, formîndu-se sărurile respective care au mare tendință de a forma săruri duble (acido-complecși), greu solubile în prezența sărurilor corespunzătoare alcaline sau de amoniu:



$$M^{I}_{2} \cdot SO_4 \cdot Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O, \qquad 2M^{I}NO_3 \cdot Ln(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$$

Sulfații dubli ai lantanidelor ușoare (La, Ce, Pr, Nd, Sm) sînt greu solubili, iar cei ai lantanidelor grele (Sc,Y, Eu, Gd . . . Lu) sînt ușor solubile în soluțiile sulfaților alcalini, separîndu-se astfel pămînturile ceritice și pămînturile itrice.

Diferențele între diversele proprietăți ca: solubilitate și temperatură de descompunere ale sărurilor lantanidelor, *p*H-urile de precipitare ale hidroxizilor etc. pot fi relativ mari între două lantanide îndepărtate una de alta sau foarte mici pentru două lantanide adiacente. Separarea lantanidelor individuale prin cristalizări fracționate (bazate pe diferența de solubilitate în special a sărurilor duble ale lantanidelor: azotați, sulfați, carbonați, oxalați etc.) este foarte greoaie, fiind necesar uneori mii de cristalizări care durează chiar ani de zile. Se cristalizează mai întîi Lu, Ce, Pr, Nd și Sm și apoi Eu, Gd și Tb.

Lantanidele se mai pot separa pe baza diferenței de bazicitate a hidroxizilor lor care scade pe măsura creșterii masei atomice. De asemenea, pot fi separate și pe baza descompunerii fracționate a azotaților, știind că mai întîi se descompun prin încălzire azotații itrici apoi cei ceritici.

Altă metodă de separare se bazează pe schimbarea stării de oxidare: Sm^{3+}, Eu^{3+} și Yb^{3+} se pot reduce la stările divalente, iar Ce^{3+}, Pr^{3+} și

Tb^{3+} se pot oxida la starea tetravalentă, separarea făzîndu-se pe baza proprietăților specifice stărilor de oxidare.

În prezent se realizează foarte mult separarea lantanidelor trecînd o soluție acidă de săruri de lantanide pe o coloană de cationit.

Lantanidele se pot obține în stare metalică la fel ca și La sau metalele alcalino-pămîntoase, aplicînd una din următoarele metode:

— electroliza clorurilor sau oxizilor în stare topită cu adaos de fondanți;

— reducerea halogenurilor cu Na, K sau Mg.

În mod obișnuit se obține un amestec de lantanide așa-zisul „metal mixt“ (Mischmetall) care conține de obicei lantanide ușoare (ceritice) cu un conținut aproximativ de 50% lantanide ceritice, în special Ce, 40%, La, 7% Fe și 3% alte metale rare. Acest „metal mixt“ este piroforic, prin frecare cu un corp foarte dur se aprind particulele care se desprind.

27.4. PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE

Lantanidele în stare metalică sînt cenușii, multe dintre ele prezentîndu-se în diverse modificații alotropice care se deosebesc prin: rețeaua cristalină, puncte de topire, greutate specifică etc. În tabelul 27.2 sînt indicate principalele constante fizice ale lantanidelor în stare metalică. Din aceste date rezultă că în afară de Eu și Yb, constantele fizice ale lantanidelor prezintă o variație relativ regulată în grupă.

Toate lantanidele, cu excepția Yb și Lu, sînt paramagnetice, iar la temperaturi foarte joase Eu, Gd, Tb, Dy, Hm și Er devin feromagnetice, spre deosebire de Gd care este singurul lantanid feromagnetic la temperatura camerei avînd punctul Curie la 16°C.

Lantanidele se situează între metalele alcalino-pămîntoase și aluminiu din punct de vedere al electropozitivității, fiind cele mai electropozi-

Tabelul 27.2

Proprietăți fizice ale lantanidelor

Element \ Proprietate	Număr atomic	Masă atomică	Densitate [g/cm³] la 25°C	Temperatură de topire [°C]	Temperatură de fierbere [°C]	Energie de ionizare [eV]
Ce	48	140,12	6,77	795	3 468	6,91
Pr	59	140,90	6.47	935	3 127	(5,76)
Nd	60	144,24	7,00	1 024	3 027	(6,31)
Pm	61	(147)	7,20	(1 027)	—	—
Sm	62	150,35	7,53	1 072	1 900	5,6
Eu	63	151,96	7,26	826	1 439	5,67
Gd	64	157,25	7,88	1 312	3 000	6,16
Te	65	158,92	8,25	1 356	2 800	(6,74)
Dy	66	162,50	8,55	1 407	2 600	(6,82)
Ho	67	164,93	8,78	1 461	2 600	—
Er	68	167,26	9,04	1 497	2 900	—
Tu	69	168,93	9,33	1 545	1 727	—
Y	70	173,04	9,33	824	1 427	6,2
Lu	71	174,97	9,84	1 652	3 327	5,0

tive metale trivalente (tabelul 27.2). Pe baza potențialelor de oxidare standard se apreciază că lantanidele au caracter reducător, comparabil cu al magneziului.

La temperatura camerei lantanidele în stare compactă sînt stabile față de oxigen sau aer uscat, însă la temperatură ridicată reacționează energic cu oxigenul formînd oxizi Ln_2O_3, cu excepția Ce, Pr și Tb. Numai

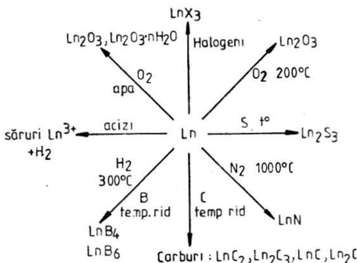


Fig. 27.1. Reacțiile lantanidelor.

lantanidele ușoare reacționează cu oxigenul în prezența umidității, chiar la temperatura camerei (fig. 27.1).

La cald lantanidele reacționează cu halogenii, N_2, S, P, N_2, C etc. Cu apa, lantanidele reacționează lent la temperatura camerei și mai repede la temperaturi ridicate. Soluțiile acizilor minerali atacă cu ușurință lantanidele, cu formare de săruri și degajare de hidrogen.

Numai Eu și Yb se dizolvă în amoniac lichid, cu formare de soluții intens colorate în albastru.

27.5. UTILIZĂRI

Deși multă vreme s-a considerat că lantanidele au puține aplicații practice, în prezent utilizările lor cuprind o gamă foarte largă de domenii. Amestecul de lantanide aliate cu ferul, cunoscut sub numele de *metal mixt,* se folosește la confecționarea pietrelor de brichetă.

Lantanidele se utilizează foarte mult în metalurgie la obținerea unor aliaje, în special cele de magneziu și aluminiu. Aliajele de magneziu care conțin lantanide au proprietăți mecanice mai bune decît oricare alt aliaj de magneziu cunoscut pînă în prezent. Aliajele de Al-Ce au rezistență mare la rupere la temperaturi ridicate. Un adaos mic de lantanide la aliajele de magneziu, aluminiu și zinc mărește domeniul temperaturii de utilizare a lor.

Lantanidele fiind reducători puternici, se utilizează ca dezoxidanți și desulfuranți în metalurgia unor elemente și mai ales a ferului.

Datorită radioactivității unor izotopi ai lantanidelor, cum ar fi ^{170}Tm; ^{155}Er și ^{144}Ce, acestea se folosesc în scopuri medicale și în defectoscopie, pentru controlul calității pieselor din oțel și din aluminiu.

27.6. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Lantanidele formează o mare varietate de compuși chimici ale căror caracteristici principale sînt următoarele:

— în toate stările de oxidare a lantanidelor, compușii respectivi sînt predominant ionici, conținînd ioni voluminoși cu raze comparativ ca mărime cu ai ionilor de aceeași sarcină provenind de la alte elemente (ioni Sm^{2+}, Eu^{2+} și X^{2+} au aceleași raze ca și ionii Ca^{2+}, Sr^{2+}, iar ionii Ce^{4+}, Tb^{4+} sînt de aceeași mărime cu ale Zr^{4+}, Th^{4+}); caracterul ionic al legăturilor descrește de la Ce la Lu în acord cu contracția lantanidelor;

— ionii Lu^{3+} se combină aproape cu toți anionii cunoscuți formînd compușii respectivi;

— datorită diferenței foarte mici între ionii lantanidelor trivalente, aceștia formează aproape în totalitate compuși izomorfi cum ar fi: $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Ln(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ etc.;

— compușii lantanidelor care conțin anioni stabili au mare stabilitate termică, ei se topesc fără descompunere (oxizi, fluoruri, cloruri, bromuri, fosfați etc.);

— gradul de hidratare crește de la Ce^{3+} la Lu^{3+}, iar hidroliza crește o dată cu mărimea razei ionului trivalent;

— în soluții apoase, dintre ionii tetravalenți numai Ce^{4+} este stabil;

— din cauza instabilității ionilor Ln^{2+} în soluție apoasă combinațiile respective se obțin prin metode pe cale uscată, obținîndu-se pe această cale: halogenuri, sulfați, fosfați, carbonați, sulfuri, selenuri, oxizi, hidroxizi etc.;

— speciile ionice Lu^{2+} se oxidează ușor în mediu apos la specii trivalente, numai Eu^{2+} și Yb^{2+} pot exista într-o oarecare măsură în soluție apoasă, caracterul reducător al ionilor Lu^{2+} crește în seria Eu^{2+} Yb^{2+} Sm^{2+} și din această cauză acești ioni sînt agenți reducători puternici punînd în libertate hidrogenul din apă în condiții normale (ionul Tm^{2+} reacționează chiar violent cu apa);

— lantanidele trivalente formează cele mai stabile combinații, cu excepția ceriului combinat cu oxigenul (tabelul 27.3).

Hidruri. Compușii lantanidelor cu hidrogenul se obțin din reacția directă între elemente la temperatură și presiune ridicată. Hidrogenul la început se dizolvă în metal, apoi pe măsură ce crește conținutul în hidrogen se obține LnH_2 care cu excepția EuH_2 și YbH_2 fixează în continuare hidrogen pînă la obținerea LnH_3. Stabilitatea termică a dihidrurilor este mai mare decît a trihidrurilor.

Tabelul 27.3

Stări de oxidare și stereochimia compușilor lantanidelor

Stări de oxidare	*NC*	Geometrie	Exemple
+2	6	Tip NaCl	AmO, YSe, EuTe
	6	Tip CdI_2	YI_2
	6	Tip CoF_2	SmI_2
+3	6	Octaedrică	$[Eu(NCS)_6]^{2-}$
	8	Antiprismă tetragonală	$La(acac)_3 \cdot 2H_2O$
	8	Dodecaedru	$NH_4[Pr(TTA)_4] \cdot H_2O$
	8	Trigonal prismatic	Ge_2S_3, MX_3 tip $PnBr_3$
	9	Trigonal prismatic	$[Nd(H_2O)_9]^{3+}$, $Y(OH)_3$, $K[La(EDTA)] \cdot 8H_2O$, $La(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
	10	Dodecaedru	$[Ce(NO_3)_5]^{2-}$
	12	Icosaedrică	$[Ce(NO_3)_6]^{3-}$
+4	6	Octaedrică	$Cs_2(CeCl_6)$
	8	Tip CeF_2	CeO_2
	12	Icosaedrică	$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$

Cu excepția EuH_2 și YbH_2 dihidrurile celorlalte lantanide prezintă conductivitate metalică. Cu creșterea conținutului de hidrogen față de compoziția dihidrurii conductivitatea descrește, ajungîndu-se la un conținut mare să se obțină semiconductori. De exemplu $CeH_{2,85}$ prezintă proprietăți de semiconductor.

Halogenuri. Halogenurile de formulă LnX_3 au fost obținute pentru toate lantanidele și toți halogenii. Se obțin prin sinteză din elemente sau prin acțiunea halogenurilor asupra carburilor sau sulfurilor lantanidelor. Dintre halogenurile LnX_4 s-au obținut pînă în prezent CeF_4, TbF_4 și PrF_4. Primele două se obțin prin reacția: $LnF_3 + \frac{1}{2}F_2 \longrightarrow LnF_4$, iar ultima prin descompunere termică în atmosferă de HF și F_2. Au fost obținute următoarele halogenuri de formulă:

LnX_2 (Ln=Sm, Eu, Yb și X=F, Cl, Br, I), LnX_2 (Ln=Nd, Tm și X=Cl, I) și LnI_2 pentru Pr și Gd.

Aceste halogenuri se pot obține prin reducerea dihalogenurilor anhidre cu lantanidul respectiv.

Compuși cu oxigenul și oxocompuși. Lantanidele formează următoarele tipuri de compuși cu oxigenul: Ln_2O_3 (cunoscuți la toate lantanidele), LnO_2 (pentru Ce, Pr, Tb), LnO (cunoscuți la Sm, Eu, Yb), o serie de oxizi nestoechiometrici ai Ce, Pr și Tb. Oxizi Ln_2O_3, cu excepția Ce_2O_3, PrO_3, PrO_3 și Tb_2O_3 sînt produși finali proveniți de la:

— reacția dintre lantanide și oxigen;

— descompunerea termică a oxosărurilor (carbonați, azotați etc.) și a hidroxizilor.

Pentru Ce, Pr și Tb produsele finale ale reacțiilor de mai sus sînt: CeO_2, Pr_6O_{11} și respectiv Tb_4O_7. Oxizii Ce_2O_3, Pr_2O_3 și Tb_2O_3 se obțin prin reducerea oxizilor superiori cu hidrogen.

Oxizii Ln_2O_3 au puncte de topire foarte ridicate, în jur de 2 000°C. Ln_2O_3 sînt greu solubili în apă și se solvă în acizi minerali.

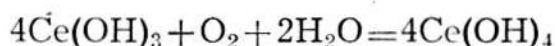
Dintre oxizii LnO_2 cel mai stabil este CeO_2. Oxizii PrO_2 și TbO_2 se obțin prin acțiunea oxigenului atomic asupra oxizilor Ln_2O_3, iar CeO_2 se obține prin oxidarea Ce sau a Ce_2O_3 cu O_2.

Pentru Ce, Pr și Tb s-au obținut și oxizi nestoechiometrici.

Oxizii SmO, EuO și YbO se obțin prin reducerea oxizilor Ln_2O_3 respectivi.

Hidroxizii $Ln(OH)_3$ se obțin ca precipitate gelatinoase la tratarea soluțiilor sărurilor trivalente respective cu soluții de amoniac, hidroxizi alcalini și diferite amine. Solubilitatea lor este mai mică decît a hidroxizilor metalelor alcalino-pămîntoase și scade de la $Ce(OH)_3$ la $Lu(OH)_3$; în același sens scade și bazicitatea lor. Hidroxizii de Yb și Lu prezintă caracter slab amfoter.

$Ce(OH)_3$ se obține numai în absența aerului, deoarece în prezența oxigenului din atmosferă sau a oxigenului dizolvat în apă se oxidează:



$$4Ce(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 4Ce(OH)_4$$

În acest proces de oxidare se formează compuși intermediari micști ai Ce(III) și Ce(IV)·$Ce(OH)_4$ este un precipitat de culoare albă cu proprietăți amfotere.

Dintre hidroxizii $Ln(OH)_2$ s-a obținut în stare cristalină numai $Eu(OH)_2 \cdot H_2O$ care este izostructural cu $Sr(OH)_2$ și $Be(OH)_2$, fiind o bază puternică.

Combinații complexe. Principalele caracteristici ale structurii atomilor și ionilor lantanidelor referitoare la capacitatea acestora de a forma combinații complexe sînt următoarele:

— orbitalii substratului 4 *f* fiind ecranați de către setul de orbitali ocupați cu opt electroni $5s^25p^6$ face ca aceștia să nu fie disponibili pentru formarea legăturilor cu liganzii, ceea ce impune realizarea legăturilor nedirecționate, deci cu un caracter electrostatic pronunțat;

— deoarece toți ionii lantanidelor indiferent de sarcina pe care o au sînt voluminoși, atracția electrostatică este relativ mică și deci legăturile care se vor realiza între acești ioni și liganzi vor fi slabe, în general. Din cele arătate mai sus rezultă că ionii lantanidelor aparțin acceptorilor de tip a (acizi tari) și în consecință vor prefera liganzii cu atomi donori și de oxigen sau cu atomi donori și de oxigen și de azot.

Combinațiile complexe cu cicluri chelate sînt mult mai stabile și mai numeroase la ionii lantanidelor față de celelalte specii complexe.

Moleculele de apă legate de ionii lantanidelor pot fi deplasate numai de liganzi puternici.

Cele arătate mai sus justifică asemănarea ionilor lantanidelor și a combinațiilor lor complexe, din anumite puncte de vedere, mai mult cu ionii și combinațiile metalelor alcalino-pămîntoase decît cu ionii și compușii metalelor tranziționale.

Stabilitatea combinațiilor complexe crește pentru un anumit ligand cu creșterea numărului atomic, ca o consecință a scăderii razei ionice în condițiile interacțiunii electrostatice lantanid-ligand.

Deoarece ionii lantanidelor sînt voluminoși, ei realizează numere de coordinație mari: 6, 7, 8, 9, 10 și 12 dintre care octocoordinarea este cea mai caracteristică pentru ionii lantanidelor grele.

Liganzii cei mai importanți care formează numeroase combinații complexe cu ionii lantanidelor sînt următorii:

Liganzi continînd oxigen ca atom donor:

apa, liganzi de chelare ca: β-dicetonele, acizii carboxilici dibazici, acizii hidroxicarboxilici (gluconic, lactic, tartric, citric etc.).

Exemple: $[Nd(H_2O)_9]X_3$ $X=Cl, BrO_3$
$[Ln(B\text{-dicetonă})_4)]$ etc.

Liganzi conținînd azot și oxigen ca atomi donori. În această categorie se încadrează aminoacizii și în special acizii aminopolicarboxilici și poliaminopolicarboxilici.

Exemple: $H[Ln(EDTA)]nH_2O$, $Na_3Ln(NTA)_2$ etc.

Liganzi conținînd azot ca atom donor. Cei mai importanți liganzi din această categorie sînt: amine heterociclice-fenontralină, dipiridil și diamine alifatice ca etilendiamina și propilendiamina.

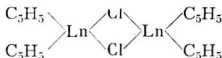
Exemple: $Ln\ phen_2(NO_3)_3$, $Ln\ dpy_2(NO_3)_3$, $Lnen_3(NO_3)_3$ etc.

Combinații element organice. Cei mai importanți compuși element-metalici ai lantanidelor sînt compuși ciclopentadienilici:

$Ln(C_5H_5)_3$ Ln=toate lantanidele
$Ln(C_5H_5)_2$ Ln=Eu, Yb, Sm
$(C_5H_5)_2LnCl$ Ln=Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb

și compușii ciclooctatetraenilici: $K[Ln(COT)_2)]$ (Ln=Ce, Pr, Nd, Sm, Tb), En(COT) și Y(COT) care se oxidează la aer cu explozie.

Combinațiile $(C_5H_5)LnCl$ au structură dimeră în solvenți nepolari



În toți compușii ciclopentadienilici ionii lantanidelor au momentul magnetic egal cu al ionilor liberi corespunzători.

Capitolul 28

ACTINIDE

28.1. CARACTERISTICI GENERALE

În sistemul periodic, după actiniu urmează o serie de 14 elemente cunoscut sub denumirea de *actinide* formată din: thoriu (Th), protactiniu (Pa), uraniu (U), neptuniu (Np), plutoniu (Pu), americiu (Am), curiu (Cm), berkeliu (Bk), californiu (Cf), einșteiniu (Es), fermiu (Fm), mendeleviu (Md), nobeliu (No) și laurențiu (Lr).

Denumirea de *actinide* provine de la actiniu, care deși nu face parte din această serie, deosebindu-se prin structura sa electronică, se aseamănă totuși în comportarea lui generală cu aceste elemente.

Din cele 14 elemente ale seriei actinidelor erau cunoscute pînă în anul 1940 numai trei: thoriu, protactiniu și uraniul, care erau încadrate în grupele IV, V respectiv VI, fiind considerate ca omologii superiori ai elementelor din aceste grupe, justificat de comportarea lor chimică generală.

Studiul actinidelor a întîmpinat unele dificultăți din cauză că toți izotopii acestor elemente sînt radioactivi și foarte toxici (mult mai toxici decît acidul cianhidric). Dintre toți izotopii actinidelor numai ^{232}Th, ^{235}U și ^{238}U nu impun precauții speciale de manevrare a lor.

Structura electronică exterioară a atomilor actinidelor, însă cu unele abateri, este $5f^{1-14}6d^{1}7s^{2}$.

La actinide electronii exteriori sînt atrași mai slab de către nucleul lor decît la lantanide, ca urmare a întreruperii straturilor interioare mai numeroase în electroni. În cazul actinidelor substraturile $5f$ și $6d$ se stabilizează cu creșterea numărului atomic, mai profund decît în seria lantanidelor (tabelul 28.1).

La actinidele ușoare, de la Th la U inclusiv sînt mai stabili orbitalii $6d$, iar la actinidele grele, de la Np la Lr orbitalii $5f$ devin mai stabili. La Th, de exemplu, electronul necuplat din substratul $5f$ se transferă în substratul $6d$ mai stabil, iar la Np electronul din $6d$ se transferă în $5f$, la fel ca și la Pu, Am, Cf, Es, Fm, Me, No. Prin comportarea lor actinidele ocupă o poziție intermediară între lantanide și elementele tranziționale de tip d, justificat de faptul că orbitele substratului $5f$ nu sînt

Tabelul 28.1

Proprietăți atomice și fizice ale actinidelor

Proprietate / Element	Număr atomic	Configurație electronică	T_t [°C]	T_f [°C]	Raza metalică [pm]	Raza M^{3+} [pm]	Rezistivitate electrică, [Ω·cm]
Th	90	$6d^17s^2$	2 023	5 061	179	—	15,4
Pa	91	$5f^26d^17s^2$	1 840	4 200	163	—	19,1
U	92	$5f^36d^17s^2$	1 405	4 000	156	103	30,8
Np	93	$5f^46d^17s^2$	913	3 460	155	101	1,22
Pu	94	$5f^67s^2$	912	2 880	158	100	1,50
Am	95	$5f^77s^2$	1 446	—	173	99	—
Cm	96	$5f^76d^17s^2$	1 623	—	174	98	—
Bk	97	$5f^86d^17s^2$	1 259	—	170	98	—
Cf	98	$5f^{10}7s^2$	—	—	—	97	—
Es	99	$5f^{11}7s^2$	—	—	—	—	—
Fm	100	$5f^{12}7s^2$	—	—	—	—	—
Me	101	$5f^{13}7s^2$	—	—	—	—	—
No	102	$5f^{14}7s^2$	—	—	—	—	—
Lr	103	$5f^{14}6d^17s^2$	—	—	—	—	—

ecranate ca orbitalii substratului 4*f* ai lantanidelor, dar nu sînt nici așa ușor disponibile ca orbitalii substraturilor *d* ale metalelor tranziționale.

Și la actinide se constată fenomenul de contracție privind descreșterea razelor atomice și ionice odată cu creșterea numărului atomic.

După caracterul chimic actinidele se împart în două grupe:

— actinide *ușoare:* Th, Pa, U, Np, Pu, Am.

— actinide *grele:* Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr.

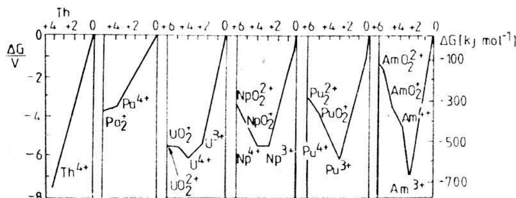


Fig. 28.1. Stabilitatea stărilor de oxidare ale elementelor cu număr de ordine 90—95 funcție de energia liberă a metalelor respective în soluție apoasă la *p*H=0.

Diferența în proprietăți între aceste două grupe de elemente provine de la energia diferită a orbitalilor 5*f* și 6*d*. La actinidele ușoare orbitalii 5*f*, 6*d* și 7*s* au energii apropiate, ceea ce facilitează realizarea stărilor de oxidare superioare (fig. 28.1).

Starea de oxidare caracteristică pentru actinide este +3. Ionii An^{3+} (An=actinidă) cei mai stabili sînt: Cm^{3+}, Bk^{3+}, Cf^{3+}, Es^{3+}, Fm^{3+}, Md^{3+},

No^{3+}, Lr^{3+}, care conțin orbitalii $5f$ foarte stabilizați și din această cauză respectivii ioni nu pot fi nici reduși, nici oxidați în soluții apoase. Stabilitatea stării de oxidare +3 crește cu creșterea numărului de ordine al actinidelor.

Starea de oxidare +4 este mai întîlnită decît la lantanide și este cea mai caracteristică pentru Th care are structura electronică exterioară a atomului $5f^{2}6s^{2}$. În soluție există ioni tetravalenți ai actinidelor: U^{4+}, Pa^{4+}, Pu^{4+}. Această stare de oxidare există, de asemenea, în sărurile solide de la Th^{4+} la Bk^{4+}. Începînd de la Cm singura stare de oxidare stabilă este +3, cu excepția Bk care are starea de oxidare +4. Aceasta se datorește faptului că substratul $5f$ se comportă ca substrat net interior ($5f^{7-14}$).

Starea de oxidare 5^{+} este cea mai importantă la Pa (structura electronică exterioară $7s^{2}6d'5f^{2}$), dar se întîlnește și în compuși ai U, Np, Cu, Am. Ea există în anionii: AnF_6^-, AnF_7^{2-} și AnF_8^{3-} de la Pa la Pu și în cationii: UO_2^+, NpO_2^+, CuO_2^+, AmO_2^+ care pot exista în soluție apoasă și a căror stabilitate crește de la U la Am.

Starea de oxidare 6^{+} este reprezentată în halogenuri de U, Np și Pu, în cationii AnO_2^{2+} pentru aceste trei elemente la care se mai adaugă Am și în anionii $U_2O_7^{2-}$, UO_4^{2}, UO_5^{4-}. Starea de oxidare 6^{+}, care este cea mai stabilă la U, își micșorează stabilitatea pînă la Am care este cel mai stabil în starea de oxidare +3 (tabelul 28.2).

Se constată că starea de oxidare maximă este stabilă și egală cu numărul total de electroni din substraturile $7s$, $5d$ și $5f$ la elementele Th, Pa și U respectiv 4, 5, 6, ceea ce a determinat pe unii autori să considere aceste elemente încadrate în grupele IV, V și, respectiv, VI secundare.

În rezumat se poate preciza stabilitatea stărilor de oxidare:

— de la Th la U crește stabilitatea stărilor de oxidare de la +3 la +6;

— de la U la Am scade stabilitatea stărilor de oxidare de la +6 la +3 (observațiile sînt valabile pentru soluții apoase în absența agenților complexanți);

— la actinidele ușoare stările de oxidare superioare, iar pentru actinidele grele stările de oxidare inferioare sînt mult mai stabile decît pentru homologii corespunzători lantanidici;

Tabelul 28.2

Stări de oxidare la actinide

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
3 4	3 4 5	3 4 5 6	3 4 5 6 7	3 4 5 6 7	2 3 4 5 6	3 4	3 4	2 3	2 3	2 3	2 3	2 3

— pentru prima jumătate a seriilor, substratul $4f$ pentru lantanide este cu 1,5 V mai favorabil energetic decît substratul $5f$ la actinide, ceea ce înseamnă că energia necesară promovării unui electron din $5f$ în $6d$ este mai mică decît aceea necesară promovării unui electron din $4f$ în $5d$ și în consecință la actinide pot fi disponibili pentru legături un număr mai mare de electroni decît pentru lantanide;

- pentru a doua jumătate a seriilor energia necesară promovării unui electron din $5f$ în $6d$ este mai mare decît aceea necesară promovării unui electron din $4f$ în $5d$, ceea ce justifică stabilitatea stărilor inferioare la actinidele grele și chiar divalența la unele din ele;

— actinidele apar în stările de oxidare +2, +3, +4 sub formă de cationi, iar în stările de oxidare +5 și +6 sub formă de oxocationi AnO_2^+ și AnO_2^{2+} sau oxoanioni AnO_6^{n-}.

28.2. STARE NATURALĂ

Dintre actinide numai toriul și uraniul au fost cunoscute mai de mult și se găsesc în natură, celelalte au provenit din dezintegrare radioactivă naturală sau prin reacții nucleare artificiale. Multe din ele s-au obținut în cantități extrem de mici, avînd o viață foarte scurtă din cauza dezintegrării radioactive.

În natură Th și U se găsesc numai în combinații chimice ca izotopi radioactivi. Conținutul în scoarța terestră este de $8\cdot10^{-4}$% Th și $3\cdot10^{-4}$% U, fiind răspîndiți aproximativ ca și Be, Pb, Sn, I etc. și în cantități mai mari decît Sb, Bi, Cd, Hg, Ag etc. Cele mai importante minerale ale thoriului sînt: *thoritul* ($ThSiO_4$) și *thorianitul* care conține pînă la 90% ThO_2. Principala sursă pentru obținerea toriului este *monazitul* care poate să conțină pînă la 30% ThO_2.

În prezent se cunosc peste 150 de minerale de uraniu însă puține dintre ele au concentrații mari în U. Cele mai importante minerale sînt: *pechblenda* (U_3O_8), 5 varietăți de pechblendă cu un conținut mare de thoriu și lantanide, *uraninitul* (UO_2).

28.3. OBȚINEREA ELEMENTELOR

Dintre toate actinidele s-au obținut în stare metalică pînă în prezent numai: Th, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk și Cf. Datorită întrebuințării Th, U și Pu drept combustibili nucleari, producția lor este foarte mare comparativ cu celelalte actinide care s-au obținut în cantități extrem de mici, de ordinul micro și miligramelor, iar în unele cazuri în cantități de sute sau chiar zeci de atomi (actinidele grele).

În cazul obținerii actinidelor se disting două mari etape: *separarea compușilor* acestor elemente și *obținerea elementului* respectiv în stare metalică.

După *K. W. Bagnall* se pot distinge următoarele situații în separarea actinidelor:

— separarea thoriului și uraniului din minereurile lor;
— separarea actiniului și protoctiniului din uraniu;
— separarea plutoniului și neptuniului din uraniul iradiat;
— separarea actinidelor grele, transamericiu.

Separarea toriului impune tehnici obișnuite de metalurgie aplicate minereurilor din care cel mai important este cel de monazit. În acest caz se pune problema separării thoriului de lantanide și uraniu. Separarea thoriului și uraniului de lantanide se realizează prin extracție cu solvenți și schimbători de ioni: compușii thoriului (IV) și uraniului (VI) se extrag cu tri-*n*-butilfosfat (TBF) din soluție azotică, iar lantanidele rămîn în mediu apos. În funcție de cantitățile alese se poate separa cu TBF thoriul de uraniu și chiar de toate celelalte elemente.

Separarea compușilor individuali de thoriu și uraniu se mai poate face și prin tehnica cromatografică. Utilizarea schimbătorilor de ioni la separarea thoriului și uraniului dă rezultate foarte bune.

În stare metalică thoriul se poate obține prin următoarele metode:

— reducerea halogenurilor cu Na, Mg sau Ca;
— reducerea ThO_2 cu Ca sau Mg;
— electroliza halogenurilor de thoriu topite;
— descompunerea termică cu ThI_4.

Uraniul se poate obține în stare metalică pe cale artificială conform reacției nucleare ${}^{232}_{90}Th$ (n, γ) ${}^{233}_{90}Th \xrightarrow{-\beta} {}^{233}_{91}Pa \longrightarrow {}^{233}_{92}U$ sau prin reducerea tetrahalogenurilor UF_4 și UCl_4 sau a UO_2 cu Na, Ca sau Ca.

Elementele transuraniene pot să se formeze în natură în concentrație extrem de mică, identificabile numai pe cale spectrală, neputînd fi izolate din minerale. Singura metodă de a obține elementele trans-uraniene este sinteza artificială prin reacții nucleare.

28.4. PROPRIETĂȚI

Numai la primele actinide, actinidele ușoare, li s-au putut studia proprietățile fizice și chimice, însă nu în suficientă măsură.

Th, Pa, U, Np, Pu și Am în stare metalică au culoarea albă cenușie cu luciu caracteristic metalelor. Th și U sînt metale moi și se pot prelucra mecanic cu ușurință. U, Np și Pu au 3—6 stări alotropice. Toate actinidele sînt elemente radioactive avînd numeroși izotopi naturali (în cazul Th, Pa și U) și artificiali.

Uraniul în condiții obișnuite este oxidat superficial pierzîndu-și luciul metalic.

Puținele actinide, cărora li se cunosc proprietățile, se aseamănă parțial cu unele metale tranziționale. De exemplu thoriul se aseamănă cu lantanidele și cu zirconiul din punct de vedere chimic, iar protactiniul este analog cu tantalul de care se deosebește prin proprietățile bazice,

apropiindu-se de titan și zirconiu. Americiul se aseamănă cu lantanidele, în special cu europiul.

Th și Pa se oxidează în aer și apă la temperaturi de peste 250°C, iar la 500°C se combină cu H_2, Cl_2 și S. Cu carbonul și azotul formează ThC_2 și Th_3N_4 la temperatură foarte mare.

Th nu este atacat de acizii diluați, dar se dizolvă în HCl concentrat și în apă regală.

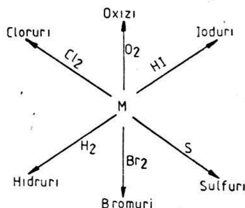


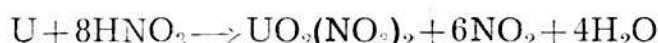
Fig. 28.2. Reactivitatea chimică a actinidelor.

Uraniul este mult mai activ decît Th și Pa, reacționînd lent cu apa la rece și violent, la 100°C, cu degajare de hidrogen. Deoarece uraniul este puternic electropozitiv, reacționează aproape cu toate elementele. Reacționează ușor cu oxigenul la 150°C, aprinzîndu-se și formînd U_3O_8. Cu halogenii formează tetrahalogenuri prin reacție directă la diferite temperaturi. Reacționează, de asemenea, la temperaturi ridicate cu S, H_2 și N_2, formînd US_2, US_3, U_3N_4, UN, UN_2 și UH_3. Np și Pu reacționează cu H_2S și H_2 (fig. 28.2).

Uraniul metalic reacționează cu HCl, H_2SO_4 și HNO_3:



$$U + 6HCl \rightarrow UCl_4 + 2H_2, \quad U + 2H_2SO_4 \rightarrow U(SO_4)_2 + 2H_2$$

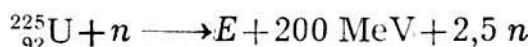


$$U + 8HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 6NO_2 + 4H_2O$$

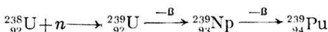
Uraniul deplasează din soluții Sn, Cu, Ag, Au și Pt.

28.5. UTILIZĂRI

Utilizările actinidelor se datoresc aproape exclusiv proprietăților radioactive pe care le posedă toți izotopii cunoscuți ai acestora. Dintre izotopii naturali ai uraniului prezintă interes practic numai



$$^{225}_{92}U + n \longrightarrow E + 200\ MeV + 2{,}5\ n$$



$$^{238}_{92}U + n \longrightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow{-\beta} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow{-\beta} {}^{239}_{94}Pu$$

Izotopii fisionabili ai actinidelor care se utilizează în centralele nucleare la producerea de energie sau ca explozivi nucleari sînt: $^{235}_{92}U$, $^{233}_{92}U$ și $^{239}_{94}Pu$. Ultimii doi se obțin pe cale artificială în reactorul nuclear.

^{232}Th și ^{238}U sînt elemente fertile care captează neutroni, trecînd prin dezintegrări β în ^{233}U și ^{239}Pu — materiale fisionabile pentru produse artificiale în reactorul nuclear.

Reactorul nuclear este utilizat în transporturi ca sursă de abur pentru turbină pentru propulsia navelor și a rachetelor.

În timpul fisiunii unui kg de $^{235}_{92}U$ se eliberează o energie de aproximativ $2 \cdot 10^{10}$ kcal, care este echivalentă cu energia obținută prin arderea a 2 500 t huilă.

Actinidele se mai utilizează ca sursă radioactivă de energie calorică sau electrică. Energia obținută în acest caz este mult mai redusă decît în centralele termoelectrice mari, însă durata de viață a unei astfel de surse este mult mai mare în comparație cu sursele chimice. Se folosesc stimulatori de pulsuri ai inimii pe bază de baterii radioactive cu $^{238}_{94}Pu$.

28.6. COMBINAȚII ALE ELEMENTELOR

Deși seria actinidelor este numeroasă ca elemente, combinațiile lor sînt puține și insuficient studiate. Toate combinațiile actinidelor sînt formate din izotopi radioactivi naturali sau artificiali ai acestora. Majoritatea lor au viață scurtă, neprezentînd din această cauză importanță din punct de vedere chimic și sînt toxice.

Combinațiile în starea de oxidare +3 ale U, Np și Pu sînt foarte nestabile, oxidîndu-se repede în aer. Ele există în special în soluții pe care le colorează în roșu (U^{3+}), roz-purpuriu (Np^{3+}), respectiv albastru (Pu^{3+}) și se obțin prin reducerea ionilor tetravalenți sau hexavalenți. Combinațiile Am(III) sînt cele mai stabile și caracteristice acestui element, asemănîndu-se cu combinațiile trivalente ale lantanidelor. Ionii Am^{3+} în soluții sînt colorați în roz și se complexează cu ușurință formînd complecși ca: $[Am(C_2O_4)_2]^-$, $[Am(tert)_2]^-$, $[Am(SCN)_2]^+$, $[Am(SCN)_4]^-$ etc.

Practic elementele de la Cm la Lr, la care se cunosc combinațiile chimice, se găsesc în soluții numai în starea de oxidare +3. Dintre aceste elemente numai Cm se sintetizează în cantitate mai mare, aproximativ de ordinul miligramelor, iar restul elementelor în cantități mult mai mici decît 10^{-18} g, unele din ele fiind puse în evidență la nivelul indicatorilor. Din acestea tragem concluziile privind posibilitatea preparării și studierii combinațiilor chimice ale elementelor respective.

Combinațiile în starea de oxidare +4 sînt caracteristice pentru Th, U, Np și Pu. Compușii uraniului (IV) sînt colorați în verde și sînt puțini stabili în aer, oxidîndu-se la compuși de uranil.

Combinațiile în starea de oxidare (VI) sînt caracteristice pentru U și Pu, ele putînd fi întîlnite și la Np și Am sub formă de ioni de: uranil UO_2^{2+}, neptunil NpO_2^{2+}, plutonil PuO_2^{2+} și americil AmO_2^{2+} care se comportă ca niște ioni divalenți.

Compuși cu hidrogenul. Compușii actinidelor cu hidrogenul au fost în general puțin studiați. Se cunosc referiri mai importante mai ales asupra hidrurilor de Th, U și Pu.

Hidrurile se obțin în mod obișnuit prin sinteză directă din elemente la temperaturi de 200—300°C.

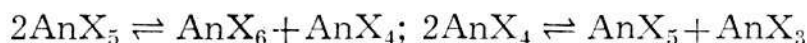
S-a constatat că hidrurile actinidelor ocupă o poziție intermediară între hidrurile de tip salin și hidrurile considerate ca soluții solide de hidrogen în metale. Ele sînt puțin stabile termic; prin încălzire sub presiune redusă sau numai în vacuum se descompun în elementele componente. Stabilitatea dihidrurilor, cu excepția ThH_2, crește cu descreșterea razei ionice. Pînă în prezent se cunosc următoarele hidruri ale actinidelor: ThH_2, $Th_4H_{1,5}$ PaH_3, UH_3, NpH_2, NpH_3, PuH_2, PuH_3, AmH_2, AmH_3, CmH_2. Unele din hidrurile actinidelor prezintă vacanțe în rețeaua cristalină avînd o compoziție nestoechiometrică: AnH_{2-x}, AnH_{3-x}.

Halogenuri. Se cunosc relativ de multă vreme halogenuri de Th, Pa, U, Np, Pu, Am și Cm în diverse stări de oxidare, iar pentru Bk, Cf și Es s-au obținut recent o serie de halogenuri. Pînă în prezent nu se cunosc halogenuri ale: Fm, Md, No și Lr.

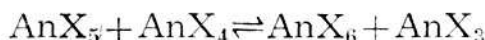
Se constată că în treptele de valență superioară, stabilitatea halogenurilor scade odată cu creșterea numărului atomic atît al actinidei cît și al halogenului. Se pot obține ușor prin reacție directă între elemente sau prin acțiunea hidracizilor halogenurilor asupra oxizilor actinidelor.

Halogenurile actinidelor hidrolizează cu ușurință rezultînd oxohalogenuri de formule: AnOX (An=U, Pu, Am; X=Cl, Br, I), AnO_2X_2 (An==U, Np, Pu; X=F, Cl) și $NpOCl_2$.

La încălzire sau în soluții se stabilesc echilibre între diferite trepte de oxidare, avînd loc și reacții de disproporționare:



$$2AnX_5 \rightleftharpoons AnX_6 + AnX_4;\ 2AnX_4 \rightleftharpoons AnX_5 + AnX_3$$



$$AnX_5 + AnX_4 \rightleftharpoons AnX_6 + AnX_3$$

Halogenurile actinidelor interacționează cu halogenurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase formînd combinații acidocomplexe ca de exemplu: $M_2[ThF_6]$, $Ba[UF_6]$, $K[UF_5]$, $K_3[UF_7]$, $NH_4[NpF_5]$, $Na[PuF_4]$, $Cs_2[PuCl_6]$.

Oxizi și oxocompuși. Compușii actinidelor cu oxigenul corespund la formule unele de compoziție stoechiometrică, iar altele nestoechiometrică, în ambele cazuri existînd în mai multe modificații din punct de vedere structural.

Sistemul uraniu-oxigen este cel mai complex sistem oxidic cunoscut pînă în prezent, fiind format din faze oxidice cu domenii diferite de compoziție. De exemplu, prin reacție directă între elemente se obține UO_2 care fixează oxigen în interstițiile rețelei chiar la temperatura camerei, formînd oxizi de formulă UO_{2+x}, iar la temperaturi ridicate pierde oxigen obținîndu-se faze oxidice de formulă UO_{2-x}. La fel se comportă și dioxizii altor actinide.

Pentru oxizii An_2O_3 sînt cunoscute 3—5 modificații, pentru U_3O_8 cel puțin patru, iar pentru Pa_2O_5 cinci modificații cristaline.

În prezent sînt cunoscuți următorii oxizi ai actinidelor cu formule stoechiometrice:

ThO	PaO	UO	NpO	PuO	AmO	—	BkO	—
—	—	—	—	Pu_2O_3	Am_2O_3	Cm_2O_3	Bk_2O_3	Cf_2O_3
ThO_2	PaO_2	UO_2	NpO_2	PuO_2,	AmO_2	CmO_2	BkO_2	CfO_2
—	Pa_2O_5	U_3O_8	Np_3O_8	—	—	—	—	—
—	—	UO_3	—	—	—	—	—	—

Oxizii inferiori AnO sînt nestabili și se obțin prin reducerea energică a oxizilor superiori cu hidrogen la temperaturi ridicate. Oxizii AnO_2 se obțin de obicei prin calcinarea altor oxizi sau a azotaților. În aceste condiții se poate obține U_3O_8 care conține uraniu în două trepte de oxidare: U_2O_5, UO_3.

Unii oxizi ai actinidelor în stări variabile de oxidare de la +3 la 7+ formează cu oxizii elementelor din grupele principale și secundare oxizi ternari superiori de o mare diversitate.

Se cunosc următoarele tipuri de hidroxizi ai actinidelor:

1) $An(OH)_3$ pentru Am, Cm, Bk și Cf care se prezintă sub formă de precipitate amorfe. Se obțin prin acțiunea amoniacului asupra soluțiilor sărurilor actinidelor respective;

2) $An(OH)_4$ care mai corect ar trebui formulați ca dioxizi hidratați $AnO_2 \cdot nH_2O$ (An=Th, Pa, U, Np, Pu); sînt produse gelatinoase care se obțin prin acțiunea alcaliilor asupra sărurilor de actinide tetravalente;

3) $An(OH)_5$ se obțin în mod analog ca și $An(OH)_4$, fiind precipitate gelatinoase;

4) $AnO_2(OH)_2$ se cunosc numai pentru U, Np și Pu;

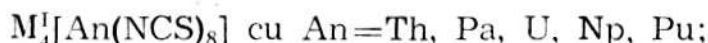
5) $NpO_2(OH)_3$ este singurul hidroxid al unui actinid heptavalent. Este un precipitat de culoare neagră.

Combinații complexe și compuși element-organici. Actinidele au capacitate pronunțată de a forma combinații complexe, ionii actinidelor fiind încadrați în categoria acceptorilor de tip „O" (acizi tari), preferînd ca liganzi ionul F^- și liganzi cu atom donor de oxigen. Liganzii ca halogenii grei sau liganzi cu atomi donori: sulf, selen nu sînt caracteristici pentru actinide.

Cele mai numeroase date privind combinațiile complexe ale actinidelor se referă la Th, Pa, U, Np și Pu.

Halogeno-complecșii este clasa cea mai numeroasă de combinații complexe ale actinidelor. Se cunosc halogeno-complecși aproape pentru toate stările de oxidare a actinidelor. Cei mai stabili halogeno-complecși sînt fluorurile antinidelor tetravalente: $Na[AnF_4]$, $Li[AnF_5]$, $M^I_2[AnF_6]$, $M^I[AnF_6]$, $M^I_2[AnF_7]$, $M^I_2[UF_8]$ etc.

În ultimul timp au fost studiaţi o serie de tiocianato-complecşi ai actinidelor tetravalente:



$M^{I}_{4}[An(NCS)_8]$ cu An=Th, Pa, U, Np, Pu;



$An(NCS)_4 \cdot 4L$ cu An=Th, U, Np, Pu şi L=oxid de fosfină.

De mare importanţă sînt combinaţiile complexe ale actinidelor cu β-dicetone, care se folosesc la separarea lor pe baza solubilităţii în solvenţi organici şi a volatilităţii lor diferenţiate funcţie de β-dicetonă şi actinide complexate.

Au fost studiate pînă în prezent următoarele tipuri de complecşi din această categorie: $An(dicet)_3$ şi $An(dicet)_4$ cu An=Th, U, Np, Pu, Am şi dicet=acetilocetona, benzil, trifluoro-acetona, tenoiltrifluoroacetona etc.).

Se cunosc combinaţii complexe ale actinidelor cu unii acizi hidroxicarboxilici şi aminopolicarboxilici.

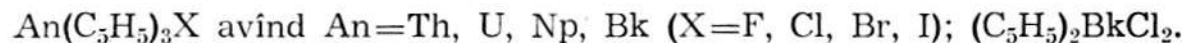
Cei mai studiaţi compuşi organometalici ai actinidelor sînt compuşi ciclopentadienilici:



$An(C_5H_5)_4$ în care An=Th, Pa, U, Np;



$An(C_5H_5)_3$ cu An=U, Pu, Am, Cm, Bk, Cf;



$An(C_5H_5)_3X$ avînd An=Th, U, Np, Bk (X=F, Cl, Br, I); $(C_5H_5)_2BkCl_2$.

Toţi compuşii tricloropentadienilici sînt foarte stabili la încălzire cu excepţia $U(C_5H_5)_3$.

Se mai cunosc şi compuşi ciclooctatetraenilici de formulă generală: $An(COT)_2$ în care An=U, Th, Np şi Pu.

BIBLIOGRAFIE

1. *Ahmetov, N.*, Inorganic chemistry, Mir Publishers, Moscow, 1973.
2. *Bagnall, K. W.*, Lanthanides and Activides, Butterworth, London, 1972.
3. *Bannister, A. J., K. Wade*, The chemistry of Al, Ga, In, Tl, Pergamon, Oxford, 1975.
4. *Barnard A. K.*, Theoretical Basis of Inorganic Chemistry, Mc.Graw-Hill, Publ. comp. New-York, 1970.
5. *Bell R. P.*, The proton in chemistry, 2nd edition, Chapman and Hall, London, 1973.
6. *Campbell, A. J.*, Chemical Systems. Freeman and compagny Sand and Hall, 1964.
7. *Clark, R. J. H., D. C. Bradley, P. Thornton*, The chemistry of Ti, Zr, Hf, Pergamon, Oxford, 1975.
8. *Constantinescu G. C., Roşca I., Jitaru I., C. Constantinescu*, Chimie anorganică şi analitică, E.D.P., Bucureşti, 1983.
9. *Cotton F. A., G. Willkinson*, Advansed Inorganic Chemistry, Interscience-Willey, London, 1972.
10. *Griffith W. P.*, The chemistry of the rare platinum metals, Willy — Interscience, New-York, 1967.
11. *Gutmann, V.*, Halogen chemistry, vol. 3, Academic Press, New-York, 1967.
12. *Haiduc I.*, Chimia compuşilor metalorganici, Ed. Şt. şi Enciclopedică, Bucureşti, 1974.
13. *Haiduc I., J. J. Zuckerman*, Basic Organometallic Chemistry, Walter de Gruyter, Berlin — New-York, 1985.
14. *Hart W. A., V. F. Beumel Jr., T. P. Whaley*, The chemistry of Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Pergamon, Oxford, 1975.
15. *Heslop R. B., K. Jones*, Inorganic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1976.
16. *Hofmann U., Rüdolff W.*, Anorganische Chemie, 21. Aufl, Verlag Friedr. Vieweg+Sohn, Braunschweig, 1973.
17. *Kolditz L. u.a.*, Anorganikum, VEB, Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1981.
18. *Lee H. D.*, Précis de Chimie Minérale Dunod — Univerité Paris, 1973.
19. *Leenaerts R.*, Seminaire de Chimie Industrielle, Louvain-la-Neuve, 1978.
20. *Marcu Gh., M. Brezeanu, C. Bejan, A. Bâtcă, R. Cătuneanu*, Chimie anorganică, E.D.P., Bucureşti, 1981.
21. *Marcu Gh.*, Chimia metalelor, E.D.P., Bucureşti, 1979.
22. *Marcu Gh.*, Chimia compuşilor coordinativi, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1984.
23. *Negoiu D.* Tratat de chimie anorganică, vol. I şi II, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972.
24. *Negoiu D., M. Negoiu*, Structura compuşilor anorganici, I.P.B., Bucureşti, 1984.
25. *Nenițescu C. D.*, Chimie Generală, E.D.P., Bucureşti, 1970.
26. *Phillips C. S. G., R. I. P. Williams*, Inorganic Chemistry, vol. I, II, Clarendon Press, Oxford, 1966.
27. *Purcell K. F., J. C. Kotz*, Inorganic Chemistry, W. B. Saunders Company, Philadelphia, London, Toronto, 1977.
28. *Remy, H.*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. I, II, 13. Aufl. Akademische Verlag, Leipzig, 1970 und 1973.
29. *Rollinson, C. L.*, The chemistry of Cr, Mo, W, Pergamon, Oxford, 1975.
30. *Simionescu Cr., C. Vasiliu-Oprea*, Tratat de chimia compuşilor macromoleculari, vol. I, E.D.P., Bucureşti, 1973.
31. *Smith J. D.*, The chemistry of As, Sb, Bi, Pergamon, Oxford, 1975.
32. *Spacu, P., Brezeanu M.*, Chimia combinațiilor complexe, E.D.P., Bucureşti, 1969.
33. *Spacu P., M. Brezeanu, M. Stan, C. Gheorghiu*, Tratat de chimie anorganică, vol. III, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
34. *Wells A. F.*, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1975.

INDEX DE TERMENI

Semnul * indică menționarea unei substanțe într-un tabel